

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-357896

(43)Date of publication of application : 26.12.2001

---

(51)Int. Cl.

H01M 14/00

H01L 31/04

---

(21)Application number : 2000-  
177211

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO  
LTD

(22)Date of filing : 13.06.2000 (72)Inventor : NAKAMURA YOSHISADA  
TADAKUMA YOSHIO  
KAGAWA OKIMASA

---

(54) PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT AND PHOTOELECTRIC CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a pigment-sensitized photoelectric conversion element with excellent photoelectric conversion efficiency and to provide a photoelectric conversion element using a flexible backing and a photoelectric conversion element with high energy recovery efficiency required for its manufacture and a photoelectric cell using the same.

SOLUTION: The photoelectric conversion element and the photoelectric cell are formed by using a semiconductor particulate film made by any or a combination of; irradiating semiconductor particulates with ultraviolet rays of 400 nm or less heating them to 50° C or higher but lower than 350° C putting them under a reduced pressure to 0.05 MPa or less irradiating them with microwave irradiating them with infrared rays absorbed at least by water molecule exposing them to a high electric field exposing them to a high magnetic field passing a high current through them exposing them to an oxidizing or reducing atmosphere exposing them to an ozone atmosphere and making them coexist with a semiconductor particulate precursor.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]An optoelectric transducer producing by a method including a process which this semiconductor corpuscle film irradiates with ultraviolet radiation with a wavelength of 400 nm or less to which a semiconductor particulate has absorption under coexistence of a semiconductor particulate and a semiconductor particulate precursor in an optoelectric transducer using a semiconductor corpuscle film.

[Claim 2]An optoelectric transducer producing by a method including a process of irradiating with ultraviolet radiation with a wavelength of 400 nm or less on which a process and a semiconductor particulate in which this semiconductor corpuscle film heats a semiconductor particulate at not less than 50 \*\* less than 350 \*\* have absorption in an optoelectric transducer using a semiconductor corpuscle film.

[Claim 3]An optoelectric transducer producing by a way this semiconductor corpuscle film includes a process of heating a semiconductor particulate at not less than 50 \*\* less than 350 \*\* under atmospheric pressure of 0.05 or less MPain an optoelectric transducer using a semiconductor corpuscle film.

[Claim 4]An optoelectric transducerwherein this semiconductor corpuscle film is produced in an optoelectric transducer using a semiconductor corpuscle film by a method including a process of irradiating a semiconductor particulate with microwave.

[Claim 5]An optoelectric transducer to which this semiconductor corpuscle film is characterized by producing a water molecule by a method including a process of irradiating a semiconductor particulate with infrared rays with absorption in an optoelectric transducer using a semiconductor corpuscle film.

[Claim 6]An optoelectric transducer whichas for a semiconductor particulate which forms this semiconductor corpuscle filmthe particle diameter contains a not less than 10-nm thing and a thing below 10 nm in an optoelectric transducerof claims 1-5and is characterized by things.

[Claim 7]An optoelectric transducer making a semiconductor particulate precursor live together in an optoelectric transducer of claims 2-6 when producing said semiconductor corpuscle film.

[Claim 8]An alkoxide compound of metal in which said semiconductor particulate precursor constitutes this semiconductor in an optoelectric transducer of claim 1 or 7An optoelectric transducerwherein it hydrolyzes completely selectively a compound containing a halogenide or a basis which can be hydrolyzed and they polymerize completely selectively.

[Claim 9]An optoelectric transducerwherein sensitization of the

semiconductor corpuscle film is carried out with coloring matter in an optoelectric transducer of claims 1-8.

[Claim 10]An optoelectric transducer characterized by semiconductor particulates being titanium oxide, zinc oxide, tin oxide, tungstic oxide, niobium oxide, iron oxide, titanitic acid, alkaline-earth metal titanitic acid, alkaline metal, or these composites in an optoelectric transducer of claims 1-9.

[Claim 11]An optoelectric transducer which provides a semiconductor corpuscle film on a polymer substrate in an optoelectric transducer of claims 1-10 and is characterized by things.

[Claim 12]A photoelectric cell using an optoelectric transducer of claims 1-11.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the photoelectric cell using the optoelectric transducer and this which used the particle semiconductor. It is related with the optoelectric transducer and photoelectric cell by which sensitization was especially carried out with coloring matter.

[0002]

[Description of the Prior Art]Now photovoltaics A single-crystal-silicon solar cell, polycrystalline silicon solar cell, Improvement of compound solar cell, such as an amorphous-silicon solar cell, cadmium telluride and indium selenide, copper, serves as the prime art of utilization and the generation efficiency around 10% is acquired as sunlight energy conversion efficiency. However, when spreading these towards the future, an energy payback time needs to conquer problems like it is long for that the energy cost concerning raw material manufacture is high and the environmental impact to commercial production is large and a user. For this reason, although many photoelectric cells which used organic materials also with easy large-area-izing as photosensitive materials replaced with silicon had so far been proposed aiming at low-pricing, there was a problem that an energy conversion efficiency was as low as 1% or less and endurance was also bad. Material and production technology required for the optoelectric transducer and photoelectric cell using the semiconductor particulate by which sensitization was carried out to Nature (the 353rd volume, the 737-740th page, 1991) a U.S. Pat.

No. 4927721 item etc. with coloring matter and this production in such a situation were indicated. The proposed cell is a wet solar cell which uses as a work electrode the titanium dioxide porous thin film by which spectral sensitization was carried out with the ruthenium complex. Since the first advantage of this method can be used without the necessity of refining cheap oxide semiconductor such as a titanium dioxide to a high grade it is a point which can be provided as a cheap optoelectric transducer. Absorption of the coloring matter used for the second is broad and it is that sunlight is convertible for the electrical and electric equipment over the wavelength band of large visible light. However, since an elevated temperature which exceeds 400 °C although a titanium dioxide porous thin film is created was used and the flexible base material using polymer etc. was not able to be used while use of a photoelectric cell spread there was a problem to which a use is limited. There was also much amount of the energy used influence on environment also became large and it was a problem to use an elevated temperature.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to provide the photoelectric cell using an optoelectric transducer and it is excellent in the energy conversion efficiency. It is in providing the optoelectric transducer using a flexible base material and the photoelectric cell using it. It is in providing an optoelectric transducer with high energy-recovery efficiency with little energy expenditure required for manufacture and the photoelectric cell using it.

[0004]

[Means for Solving the Problem] A technical problem of this invention was attained by a matter of the following which specifies this invention and its desirable mode.

(1) An optoelectric transducer producing by a method including a process which this semiconductor corpuscle film irradiates with ultraviolet radiation with a wavelength of 400 nm or less to which a semiconductor particulate has absorption under coexistence of a semiconductor particulate and a semiconductor particulate precursor in an optoelectric transducer using a semiconductor corpuscle film.

(2) In an optoelectric transducer using a semiconductor corpuscle film this semiconductor corpuscle film An optoelectric transducer producing by a method including a process of irradiating with ultraviolet radiation with a wavelength of 400 nm or less on which a process and a semiconductor particulate which heat a semiconductor particulate at not less than 50 °C less than 350 °C have absorption.

(3) An optoelectric transducer producing by a way this semiconductor

corpuscle film includes a process of heating a semiconductor particulate at not less than 50 °C and less than 350 °C under atmospheric pressure of 0.05 or less MPa in an optoelectric transducer using a semiconductor corpuscle film.

(4) An optoelectric transducer wherein this semiconductor corpuscle film is produced in an optoelectric transducer using a semiconductor corpuscle film by a method including a process of irradiating a semiconductor particulate with microwave.

(5) An optoelectric transducer to which this semiconductor corpuscle film is characterized by producing a water molecule by a method including a process of irradiating a semiconductor particulate with infrared rays with absorption in an optoelectric transducer using a semiconductor corpuscle film.

(6) Optoelectric transducer which has for a semiconductor particulate which forms this semiconductor corpuscle film the particle diameter contains a not less than 10-nm thing and a thing below 10 nm in an optoelectric transducer of (1) - (5) and is characterized by things.

(7) Optoelectric transducer making a semiconductor particulate precursor live together in an optoelectric transducer of (2) - (6) when producing said semiconductor corpuscle film.

An alkoxide compound of metal in which said semiconductor particulate precursor constitutes this semiconductor in an optoelectric transducer of (8) (1) or (7) An optoelectric transducer wherein it hydrolyzes completely selectively a compound containing a halogenide or a basis which can be hydrolyzed and they polymerize completely selectively.

(9) Optoelectric transducer wherein sensitization of the semiconductor corpuscle film is carried out with coloring matter in an optoelectric transducer of (1) - (8).

(10) Optoelectric transducer characterized by semiconductor particulates being titanium oxide, zinc oxide, tin oxide, tungsten oxide, niobium oxide, iron oxide, titanate, alkaline-earth metal titanate, alkaline metal titanate or these composites in an optoelectric transducer of (1) - (9).

(11) Optoelectric transducer which provides a semiconductor corpuscle film on a polymer substrate in an optoelectric transducer of (1) - (10) and is characterized by things.

(12) Photoelectric cell using an optoelectric transducer of (1) - (11).

[0005]

[Embodiment of the Invention] [1] As preferably shown in drawing 1 the optoelectric transducer of optoelectric-transducer this invention It laminates in order of the conductive layer 10, the photosensitive layer 20, the charge transfer layer 30 and the counter electrode conductive layer

40 Said photosensitive layer 20 consists of the charge transporting materials 23 which permeated the opening between the semiconductor particulate 21 by which sensitization was carried out with the coloring matter 22 and the semiconductor particulate 21 concerned (mutually the semiconductor particulate 21 contacts is connected and forms the porous film). The charge transporting material 23 consists of the same ingredient as the material used for the charge transfer layer 30. In order to give intensity to an optoelectric transducer the substrate 50 may be formed as a ground of the conductive layer 10 and/or the counter electrode conductive layer 40. In this invention the layer which consists of the layer which consists of the conductive layer 10 and the substrate 50 which it is arbitrary and is formed of a "conductive substrate" the counter electrode conductive layer 40 and the substrate 50 it is arbitrary and is formed is called a "counter electrode" below. The conductive layer 10 in drawing 1 the counter electrode conductive layer 40 and the substrate 50 may be the transparent conductive layer 10a the transparent counter electrode conductive layer 40a and the transparent substrate 50a respectively. It is the photoelectric cell which was made in order to connect this optoelectric transducer to external load and to do electric work (power generation) and it is the photosensor which was made for the purpose of sensing of optical information. The case where call a photoelectrochemical cell especially the case where the charge transporting material 23 mainly consists of ion transport material among photoelectric cells and power generation by sunlight is made into a key objective is called a solar cell.

[0006] In the optoelectric transducer of this invention shown in drawing 1 coloring matter 22 grade is excited the electron of the high energy in the excited coloring matter 22 grade is passed to the conducting zone of the semiconductor particulate 21 and the light which entered into the photosensitive layer 20 containing the semiconductor particulate 21 by which sensitization was carried out with the coloring matter 22 reaches the conductive layer 10 by diffusion further. At this time the molecule of the coloring matter 22 grade serves as an oxidant. In a photoelectric cell while the electron in the conductive layer 10 works in an external circuit it returns to the oxidant of coloring matter 22 grade through the counter electrode conductive layer 40 and the charge transfer layer 30 and the coloring matter 22 is reproduced. The photosensitive layer 20 works as a negative electrode (optical anode) and commits the counter electrode 40 as an anode. On the boundaries (for example the boundary of the conductive layer 10 and the photosensitive layer 20 the boundary of the photosensitive layer 20 and the charge transfer layer 30 the boundary

of the charge transfer layer 30 and the counter electrode conductive layer 40 etc.) of each layer the constituents of each class may be carrying out diffusive mixing mutually. Each class is explained in detail below.

[0007] (A) A conductive substrate consists of the monolayer of (1) conductive layer or (2) conductive layers and two-layer [ of a substrate ]. In the case of (1) the material that intensity and sealing performance are fully maintained as a conductive layer is used for example a metallic material can be used. In the case of (2) the substrate which has a conductive layer which contains a conducting agent in the photosensitive layer side can be used. As a desirable conducting agent metal carbon (for example platinum gold silver copper zinc titanium aluminum indium etc.) or conductive metallic oxide (what doped fluoride or antimony to an indium tin multiple oxide and the tin oxide) is mentioned. As for the thickness of a conductive layer about 0.02-10 micrometers is preferred.

[0008] A conductive substrate is so good that surface resistance is low. The range of desirable surface resistance is below 50 ohms / \*\* and is below 20 ohms / \*\* still more preferably.

[0009] As for a conductive substrate when irradiating with light from the conductive substrate side it is preferred that it is substantially transparent. That it is transparent means substantially that the transmissivity of light is on 10% it is preferred that it is not less than 50% and especially not less than 80% is preferred.

[0010] What formed the transparent conductive layer which consists of conductive metallic oxide in the surface of transparent substrates such as glass or a plastic by spreading or vacuum evaporation as a transparent conductive base material is preferred. A thing desirable as a transparent conductive layer is diacid-ized tin or the indium tin oxidation thing (ITO) which doped fluoride or antimony. A transparent polymer film besides glass substrates such as advantageous soda glass and alkali free glass without the influence of alkaline elution can be used for a transparent substrate in respect of low cost and intensity. As a material of a transparent polymer film a tetraacetyl cellulose (TAC) Polyethylene terephthalate (PET) polyethylenenaphthalate (PEN) Syndiotactic poly styrene (SPS) a polyphenylene sulfide (PPS) There are polycarbonate (PC) polyarylate (PAR) polysulfone (PSF) polyester sulfone (PES) polyether imide (PEI) cyclic polyolefin bromine-ized phenoxy etc. As for the coverage of conductive metallic oxide in order to secure sufficient transparency it is preferred to consider it as per [ base material 1m<sup>2</sup> of glass or a plastic / 0.01-100g ].

[0011] It is preferred to use a metal lead in order to lower resistance of a transparent conductive base material. The construction material of a metal lead has preferred metals such as platinum, gold, nickel, titanium, aluminum, copper, and silver. As for a metal lead, it is preferred to install in a transparent substrate by vacuum evaporation, sputtering, etc., and to provide on it the transparent conductive layer which consists of the conductive tin oxide or ITO film. The fall of the incident light quantity by metal lead installation may be 1 to 5% more preferably less than 10%.

[0012] (B) In a photosensitive layer, a photosensitive layer, a semiconductor acts as a photoconductor, absorbs light, performs charge separation, and produces an electron and an electron hole. In the semiconductor by which dye sensitizing was carried out, generating of optical absorption, the electron by this and an electron hole takes place mainly in coloring matter, and a semiconductor particulate receives this electron (or electron hole) and bears the role to transmit. As for the semiconductor used by this invention, it is preferred that it is an n-type semiconductor which gives anode current by a conductor electron serving as a carrier under optical pumping.

[0013] (1) An element semiconductor like silicon and germanium as a semiconductor, semiconductor particulate, the chalcogenide (for example, an oxide and a sulfide) of an III-V system compound semiconductor and metal compounds (for example, strontium titanate, titanate, titanate, calcium, titanium, sodium, barium, titanate, potassium, niobate, etc.) etc. which have a perovskite structure, such as a selenide, can be used.

[0014] As desirable metal being chalcogenide, titanium, tin, zinc, iron, tungsten, a zirconium, hafnium, strontium, indium, cerium, the oxide of yttrium, a lanthanum, vanadium, niobium, or tantalum, cadmium, zinc, lead, silver, antimony, or the sulfide of bismuth, cadmium, or a leaden selenide, the telluride of cadmium, etc. are mentioned. As other compound semiconductor, the selenide of phosphide, such as zinc, gallium, indium, and cadmium, gallium, arsenide, or copper-indium, the sulfide of copper-indium, etc. are mentioned.

[0015] The desirable example of the semiconductor used for this invention is  $\text{SiTiO}_2\text{SnO}_2\text{Fe}_2\text{O}_3\text{WO}_3\text{ZnONb}_2\text{O}_5\text{CdSZnSPbSBi}_2\text{S}_3\text{CdSeCdTeGaPInPGaAsCuInS}_2$  etc. and more preferably  $\text{TiO}_2\text{ZnOSnO}_2\text{Fe}_2\text{O}_3\text{WO}_3$  or  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Or it is titanate, acid alkaline-earth metals, or a titanate, acid alkaline metal is  $\text{TiO}_2\text{ZnOSnO}_2$  or  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , especially preferably, and is  $\text{TiO}_2$ , most preferably. These semiconductors may be used independently and may be used as composites (a mixture, a mixed crystal, a solid solution, etc.).

[0016] A single crystal or polycrystal may be sufficient as the semiconductor used for this invention. Although the single crystal from



a viewpoint of conversion efficiency is preferred from viewpoints of a manufacturing cost, raw material reservation and energy payback time etc. polycrystal is preferred and especially the porous membrane that consists of semiconductor particulates is preferred.

[0017] Although the particle diameter of a semiconductor particulate is generally an order of nm- $\mu$ m as for the mean particle diameter of the primary particle for which it is asked from the diameter when the project area was converted into the circle, it is preferred that it is 5-200 nm and its 8-100 nm is more preferred. It is preferred that the particle with a particle diameter of not less than 10 nm and the particle with a particle diameter of 10 nm or less are contained in this invention. As for the mean particle diameter of the semiconductor particulate (aggregated particle) in dispersion liquid, 0.01-30 micrometers is preferred.

[0018] Two or more kinds of particles from which particle size distribution differs may be mixed and it is preferred that the average size of small particles is 10 nm or less in this case. Particle diameter is big for example, an about 300-nm semiconductor particle may be mixed in order to scatter incident light and to raise an optical capturing rate.

[0019] As a method of producing a semiconductor particulate, Sumio Sakuhana's company of the "science of sol-gel method" AGUNE \*\* style (1998) A sol-gel method given in "the thin-layer-coating art by a sol-gel method" (1995) etc. of TECHNICAL INFORMATION INSTITUTE composition of the monodisperse particle by the new synthetic method, gel -\*\*\*\* method and size gestalt control of Tadao Sugimoto -- wait -- \*\*\*\* the 35th volume No. 9 and the gel -\*\*\*\* method of a 1012-1018 pages (1996) statement are preferred. The method of producing an oxide for the chloride which Degussa developed by elevated-temperature hydrolysis in an acid water matter salt is also preferred.

[0020] When a semiconductor particulate is titanium oxide, each of above-mentioned sol-gel methods, gel -\*\*\*\* methods and elevated-temperature hydrolysis methods in the inside of the acid water matter salt of a chloride is preferred but the sulfuric acid method and chlorine method of a statement can also be further used for Manabu Seino's "titanium oxide physical-properties and applied-technology" Gihodo Shuppan (1997). Furthermore, as a sol-gel method, the method of the journal OBU American ceramic society of Barbe and others, the 80th volume No. 12 and a 3157-3171 pages (1997) statement, the method of chemistry OBU MATERIALS of Burnside and others, the 10th volume No. 9 and a 2419-2425-page statement is also preferred.

[0021] Although titanium oxide mainly has an anatase type and two kinds

of rutile type crystal forms in this invention its anatase type is preferred. In the case of both mixtures the one where an anatase type content is higher is preferred and it is still more preferred that it is not less than 80%. It can ask for an anatase content with an X-ray diffraction method and can ask for it from the ratio of the diffraction peak intensity originating in anatase and rutile.

[0022] (2) In order to apply a semiconductor corpuscle film semiconductor particulate on a conductive substrate the above-mentioned sol-gel method other than the method of applying the dispersion liquid or the colloidal solution of a semiconductor particulate on a conductive substrate etc. can also be used. When fertilization of an optoelectric transducer the physical properties of semiconductor particulate liquid the flexibility of a conductive substrate etc. are taken into consideration the wet film production method is comparatively advantageous. As the wet film production method the applying method and print processes are typical.

[0023] As carrier fluid water or various kinds of organic solvents (for example methanol ethanol isopropyl alcohol dichloromethane acetone acetonitrile ethyl acetate etc.) are mentioned. In the case of distribution polymer like a polyethylene glycol a surface-active agent a chelating agent may be used as a distributed auxiliary agent if needed. Since the semiconductor layer which regulation of the viscosity of dispersion liquid is attained and does not separate further easily due to changing the molecular weight of a polyethylene glycol can be formed or the voidage of a semiconductor layer can be controlled it is preferred to add a polyethylene glycol.

[0024] The layer of a semiconductor particulate can carry out multilayer spreading of the dispersion liquid of a semiconductor particulate with which not only a monolayer but particle diameter is different or can also carry out multilayer spreading of the coating layer containing the semiconductor particulate (or a different binder additive agent) from which a kind differs. Also when thickness is insufficient multilayer spreading is effective at one-time spreading. The extrusion method or the slide hopper method is suitable for multilayer spreading. When carrying out multilayer spreading a multilayer may be applied simultaneously and two coats may be given one by one about ten times from several times. If it is two coats further one by one screen printing can also be used preferably.

[0025] Since the support pigment quantity per unit project area increases so that the thickness (it is the same as the thickness of a photosensitive layer) of a semiconductor particle layer generally becomes thick the capturing rate of light becomes high but since the

generated diffusion length of electron increases the loss by electric charge recombination also becomes large. Therefore the desirable thickness of a semiconductor particle layer is 0.1-100 micrometers. When using for a solar cell for the thickness of a semiconductor particle layer 1-30 micrometers is preferred and its 2-25 micrometers are more preferred. As for the base material 1m<sup>2</sup> per coverage of a semiconductor particulate 0.5-100g are preferred and 3-50g are more preferred.

[0026] The semiconductor particulate has made the function as a semiconductor corpuscle film reveal by the former "calcination" when using as a component of an optoelectric transducer. Namely by carrying out heating at high temperature after making particles into a laminating condition by the aforementioned spreading etc. Conductivity is made to reveal by uniting between [ a part of ] particles and the discard on the surface of a particle is removed adsorption and combination of the sensitizing dye which is the following process by being activated are promoted and the photoelectron injection efficiency to particles is raised from sensitizing dye. However in this "calcination" it needed to heat at a not less than 400 °C elevated temperature. (Although it changed with presentations of a semiconductor particulate heating above 450 °C in TiO<sub>2</sub> was preferred).

[0027] In this invention in order to make this calcination state reveal without heating at an elevated temperature it is independent or the following methods are used or more combining two.

- (1) Heat a semiconductor particulate at not less than 50 °C less than 350 °C.
- (2) A semiconductor particulate irradiates a semiconductor particulate with ultraviolet radiation with a wavelength [ with absorption ] of 400 nm or less.
- (3) Irradiate a semiconductor particulate with microwave.
- (4) A water molecule irradiates a semiconductor particulate with the infrared rays containing wavelength with absorption at least.
- (5) Decompress a semiconductor particulate under the atmospheric pressure of 0.05 or less MPa.
- (6) Set a semiconductor particulate under ozone atmosphere.
- (7) Set a semiconductor particulate under oxidation or a reducing condition.
- (8) Set a semiconductor particulate under a high electric field.
- (9) Set a semiconductor particulate under a high magnetic field.
- (10) Send high electric current through a semiconductor particulate.
- (11) Make a semiconductor particulate precursor live together in a semiconductor particulate.

[0028] That is a certain energy is supplied to particles and a substance must make it have to move to a particle indirect touch spot by surface diffusion grain boundary diffusion etc. and must make a neck (contact portion of particles) form in it for fusion between particles. Generation of heat (10) by resistance in the semiconductor itself and a grain boundary is effective by sending giving energy ((2) (3) (4) (8) (9)) by electromagnetic waves other than (1) which gives thermal energy as this energy and high electric current. (5) which promotes evaporation with decompression besides (1) which performs the discard on the surface of a particle for evaporation decomposition etc. with heating for removal and activation -- things and the decomposition ((6) (7)) by a chemical reaction are also effective. In the case of particles with a photocatalyst function which generates powerful oxidation or a reduction kind by optical exposure like  $\text{TiO}_2$  particles it is also effective to carry out an optical exposure. In the case of  $\text{TiO}_2$  particles especially the UV irradiation of (2) is effective. It is effective for diffusion and supply of a substance or reduction of required energy to make the semiconductor particulate precursor of (11) live together under the above-mentioned monograph affair and although the semiconductor corpuscle film which has a photoelectric conversion function is formed more at low temperature it is preferred. Although it is more desirable for heating of (1) to be an elevated temperature for fusion between the above-mentioned semiconductor particulates it is as preferred as low temperature from a viewpoint of the tolerance in the case of using a polymer substrate. Therefore as for the maximum of cooking temperature 300 \*\* is preferred and it is still more preferred. [ of 250 \*\* ] As for the minimum of cooking temperature 80 \*\* is preferred and its 100 \*\* is still more preferred.

[0029] As a desirable combination of the method of above-mentioned (1) - (11) It is preferred to combine the method ((1) (5) - (7)) for removal and activation for the method ((1) - (4) and (8) - (10)) for fusion between particles and the discard on the surface of a particle and it is preferred to combine (11) with these further. It is also effective to combine two or more [ of the method ((1) (5) - (7)) for removal and activation ] for 2 or more [ of the method ((1) - (4) and (8) - (10)) for fusion between particles ] and the discard on the surface of a particle and it becomes still more effective by combining them further. As an example of a desirable combination (1) + (2) (1) + (3) (1) + (4) (1) + (5) (1) + (2) + (5) (4) + (5) (2) + (4) + (5) (3) + (5) (1) + (2) + (6) (4) It is also preferred for (1) + (3) + (7) (1) + (8) (1) + (2) + (8) (1) + (2) + (8) + (10) etc. to be mentioned and to combine (11) with these further. The combination for acquiring the above-mentioned effect is not limited to these.

[0030]The combination process of the above-mentioned method may be simultaneously used to a semiconductor particulate and may be used continuously. That is it may perform (1) (1) after may perform (1) and (2) simultaneously performing (2) in combination of + (2) after performing (1) or performing (1) after performing (2) and performing (1) and (2) simultaneously independent for example.

[0031]Super-hydrophilization of the particle surface may be carried out and it may be better not to use with the case where it is better to use for the last of a process depending on the purpose especially concerning (2) when semiconductor particles are titanium oxide. similarly especially concerning (1) when semiconductor particles are titanium oxide contrary to (2) hydrophobing of the particle surface may be carried out -- (2) -- it may be better not to use with the case where it is better to use for the last of a process depending on the purpose similarly For example it is better for adsorptivity for a particle surface to be hydrophobicity in the case of especially hydrophobic coloring matter when adsorbing sensitizing dye on the semiconductor corpuscle film surface as a post process. Therefore it is preferred to perform (back (1 of 2)) as the above-mentioned combination in this case or to perform a (1)+ (back (1 of 2)) independent.

[0032]It is [ anything ] good if the above-mentioned semiconductor particulate precursor of (11) is a precursor which becomes a semiconductor particulate with heating. When a semiconductor particulate is a metallic oxide a metal alkoxide a metal halogenide the metallic compounds that have a basis which can be hydrolyzed etc. are mentioned as a precursor. With a proton or a hydroxyl group if it is a replaceable basis although the basis which can be hydrolyzed here is good it can mention an acyloxy group alkoxy carbonyloxy group a carbamoyloxy group etc. preferably anything. What in part or all hydrolyzed the above-mentioned precursor metallic compound the things which polymerized the hydrolyzate or those mixtures are also effective as a precursor. Especially the mixture that hydrolyzed the metal alkoxide or the metal halogenide selectively under acid or alkali conditions and polymerized still more nearly selectively is rich in the reactivity in low temperature and effective. As desirable acid in that case although chloride and nitric acid are mentioned chloride is the most preferred. As metal although it is preferred that it is the same as the base metal of the semiconductor particulate which is the main components of a semiconductor corpuscle film the other metal may be used. Titanium and silicon which happen at low temperature have especially effective hydrolysis and polymerization. The above-mentioned precursor may be used

alone and may use together two or more sorts of things.

[0033] It is the purpose of increasing the surface area of semiconductor particles or raising the purity near the semiconductor particle after the above-mentioned baking treatment and raising the electron injection efficiency from coloring matter to semiconductor particles and electrochemical plating treatment using chemical plating and titanium trichloride solution using a titanium tetrachloride aqueous solution may be performed for example.

[0034] As for a semiconductor particle layer it is preferred to consider it as a porous membrane with large surface area so that much coloring matter can be adsorbed. For this reason as for the surface area in the state where the semiconductor particle layer was painted on the base material it is preferred that they are 10 or more times to a project area and it is preferred that they are further 100 or more times.

Although there is no restriction in particular in this maximum they are usually about 1000 times.

[0035] (3) The sensitizing dye used for a coloring matter photosensitive layer has absorption in a visible range or a near-infrared region if it is a compound which can carry out sensitization of the semiconductor it can be arbitrarily used for it but organometallic complex coloring matter methine coloring matter porphyrin system coloring matter or phthalocyanine system coloring matter is preferred. Since the wavelength band of photoelectric conversion is made large as much as possible and conversion efficiency is raised two or more kinds of coloring matter can be used together or mixed. In this case the coloring matter used together or mixed and its rate can be chosen so that it may double with the target wavelength band and intensity distribution of a light source.

[0036] As for such coloring matter it is preferred to have the suitable bond groups (interlocking group) which has adsorption capability to the surface of a semiconductor particulate. As desirable bond groups a COOH group an OH radical a SO<sub>3</sub>H basis-The chelation group which has pi conductivity like an acidic group like a P(O) (OH)<sub>2</sub> group or a -OP(O) (OH)<sub>2</sub> group or oxime dioxime hydroxyquinoline salicylate or an alpha-keto enone rate is mentioned. A COOH group a -P(O) (OH)<sub>2</sub> group or especially a -OP(O) (OH)<sub>2</sub> group is especially preferred. These bases may form the alkaline metal etc. and the salt and may form inner salt. If an acidic group is contained like [ in case a methine chain forms a squarylium ring and a crocodile NIUMU ring ] in the case of poly methine coloring matter it will be good also considering this portion as bond groups.

[0037] Hereafter the desirable sensitizing dye used for a photosensitive layer is explained concretely.

(a) When organometallic complex pigment color matter is metal complex coloring matter metal-phthalocyanines coloring matter metalloporphyrin coloring matter or ruthenium complex coloring matter is preferred and especially ruthenium complex coloring matter is preferred. As ruthenium complex coloring matter for example A U.S. Pat. No. 4927721 item said 4684537 No. The complex pigment of a statement is mentioned to said 5084365 No. said 5350644 No. said 5463057 No. said 5525440 No. JP7-249790A Patent Publication Heisei No. 504512 [ ten to ] WO 98/No. 50393, JP2000-26487A etc.

[0038] The ruthenium complex coloring matter furthermore used by this invention is following general formula (I):  $(A_1)_p Ru (B-a) (B-b) (B-c) \dots$  (I)

It is preferred for it to be alike and to be expressed more. The ligand of  $A_1$  chosen from the group which expresses the ligand of 1 or 2 seats and consists of a derivative of  $ClSCNH_2$ ,  $OBriCN$ ,  $NCOSeCN$  and beta-diketones oxalic acid and dithiocarbamic acid is preferred among general formula (I).  $p$  is an integer of 0-3. B-a, B-b and B-c are the following formulas B-1 to B-10 independently respectively. : [0039]  
[Formula 1]

[0040] (However if  $R_a$  expresses a hydrogen atom or a substituent and considers it as a substituent.) The alkyl group which is not replaced [ substitution with a halogen atom and 1-12 carbon atoms or ] The aryl group which is not replaced [ substitution with the aralkyl group which is not replaced / substitution with 7-12 carbon atoms or / or 6-12 carbon atoms or ] A carboxylic acid group and a phosphate group (the acid radical of these may form the salt) are mentioned. Straight chain shape or branched state may be sufficient as the alkyl part of an alkyl group and an aralkyl group and a monocycle or polycyclic (a condensed ring a ring set) may be sufficient as the aryl portions of an aryl group and an aralkyl group. The organic ligand chosen from the compound expressed is expressed. B-a, B-b and B-c may be the same or may differ from each other and any one or two may be sufficient as them.

[0041] Although a desirable example of organometallic complex coloring matter is shown below this invention is not limited to these.

[0042]

[Formula 2]

[0043]

[Formula 3]

[0044]

[Formula 4]

[0045]

[Formula 5]

[0046] (b) Methine coloring matter with preferred coloring matter used for methine coloring matter this invention is poly methine coloring mattersuch as cyanine dyemerocyanine dyeand SOKUWARIRIUMU coloring matter. An example of poly methine coloring matter preferably used by this inventionJP11-35836AJP11-67285AJP11-86916AThey are JP11-97725AJP11-158395AJP11-163378AJP11-214730AJP11-214731AJP11-238905AEuropean patent No. 892411and coloring matter given in each the 911841 No. specification.

[0047] (4) In order to make coloring matter stick to an adsorption semiconductor particulate of coloring matter to a semiconductor particulatea method of immersing a conductive substrate which has the semiconductor particle layer dry well in a solution of coloring matteror applying a solution of coloring matter to a semiconductor particle layer can be used. In the case of the formerit is usable in dip coatinga dip methodthe roller methodthe air knife methodetc. In the case of dip coatingadsorption of coloring matter may be performed at a room temperatureand it may carry out by carrying out heating flowing back as indicated to JP7-249790A. Latter coating methods include the wire bar methodthe slide hopper methodthe extrusion methodthe curtain methodspin methoda spray methodetc. one desirable as a solvent which dissolves coloring matter -- alcohols (methanol.) nitril (acetonitrile.)such as ethanol<sup>t</sup>-butanoland benzyl alcohol Nitromethanessuch as propionitrile and 3-methoxy propionitrilehalogenated hydrocarbon (dichloromethanea dichloroethaneand chloroform.) Ethersuch as chlorobenzene (diethylethertetrahydrofuranetc.)dimethyl sulfoxide and amide (N.N-dimethylformamide.) N-methyl pyrrolidonesuch as NN-dimethyl acetamidol3-dimethylimidazolidinone3-methyl oxazolidinoneester species (ethyl acetatebutyl acetateetc.)Carbonic esterketone (diethyl carbonateethylene carbonatepropylene carbonateetc.)hydrocarbon (acetone2-butanonecyclohexanoneetc.) (hexanepetroleum etherbenzenetolueneetc.)and these mixed solvents are mentioned.



[0048] All the amounts of adsorption of coloring matter have preferred per [ unit surface area ( $1\text{m}^2$ ) / 0.01 ] - 100 mm<sup>2</sup>/l of a porosity semiconductor electrode board. As for the amount of adsorption to a semiconductor particulate of coloring matter it is preferred that it is the range of per [ semiconductor particulate lg / 0.01 ] - 100 mm<sup>2</sup>/l. The sensitization effect in a semiconductor is fully acquired by considering it as the amount of adsorption of such coloring matter. On the other hand if there is too little coloring matter the sensitization effect will become insufficient and if there is too much coloring matter coloring matter which has not adhered to a semiconductor will float and it becomes the cause of reducing the sensitization effect. In order to increase the amount of adsorption of coloring matter heat-treating before adsorption is preferred. After heat-treatment in order to avoid that water sticks to the semiconductor particulate surface it is preferred to make coloring matter adsorb quickly among 40-80 °C without returning to ordinary temperature. A colorless compound may be added to coloring matter and coadsorption may be carried out to a semiconductor particulate in order to reduce interactions such as condensation between coloring matter. An effective compound for this purpose is a compound with surface activity character and structure for example a steroid compound (for example chenodeoxycholic acid) which has a carboxyl group and a surface-active agent of sulfonates are mentioned.

[0049] As for unadsorbed coloring matter it is preferred that washing removes promptly after adsorption. It is preferred that use a wet cleaning tank and an organic solvent like polar solvent such as acetonitrile and an alcohol solvent washes. After adsorbing coloring matter amines may be used and the surface of a semiconductor particulate may be processed. Pyridine, 4-*t*-butylpyridine, polyvinyl pyridine etc. are mentioned as desirable amines. When these are fluids it may use as it is and it may dissolve and use for an organic solvent.

(C) A charge transfer layer charge transfer layer is a layer containing a charge transporting material which has the function to supplement an oxidant of coloring matter with an electron. As an example of a typical charge transporting material which can be used by this invention \*\* As an ion transport material a solution (electrolysis solution) which ion of a redox couple dissolved what is called a gel electrolyte with which gel of a polymer matrix was impregnated in a solution of a redox couple a fused salt electrolyte containing a oxidation reduction counter ion and also a solid electrolyte are mentioned. Carrier movement in \*\* solid other than a charge transporting material in which ion is concerned can also use an electron transport material and an electron hole (hole) transported

material as a material in connection with electrical conduction. These can be used together.

[0050] (1) A fused salt electrolyte fused salt electrolyte is preferred especially from a viewpoint of coexistence of photoelectric conversion efficiency and endurance. An electrolyte which contains known iodine salts such as pyridinium salt, imidazolium salt, a triazolium salt, etc. which are indicated for example to WO 95/No. 18456JP8-

259543A electrochemistry, the 65th volume No. 11923 pages (1997) etc. as a fused salt electrolyte can be mentioned.

[0051] As fused salt which can be used preferably, what is expressed by either a following general formula (Y-a) (Y-b) and (Y-c) is mentioned.

[0052]

[Formula 6]

[0053]  $Qy_1$  expresses the atom group who can form the aromatic cation of 5 or 6 membered-rings with a nitrogen atom among a general formula (Y-a). As for  $Qy_1$ , it is preferred to be constituted by one or more sorts of atoms chosen from the group which consists of a carbon atom, a hydrogen atom, a nitrogen atom, an oxygen atom, and a sulfur atom. More the five-membered ring formed without  $Qy_1$ . An oxazole ring, a thiazole ring, an imidazole ring, a pyrazole ring, an isoxazole ring, a thiadiazole ring. It is preferred that they are an oxadiazole ring or a triazole ring. It is more preferred that they are an oxazole ring, a thiazole ring, or an imidazole ring, and it is preferred that they are especially an oxazole ring or an imidazole ring. As for six membered-rings formed of  $Qy_1$ , it is preferred that they are a pyridine ring, a pyrimidine ring, a pyridazine ring, a pyrazine ring, or a triazine ring, and it is more preferred that it is a pyridine ring.

[0054]  $Ay_1$  expresses a nitrogen atom or a phosphorus atom among a general formula (Y-b).

[0055] A general formula (Y-a) (Y-b) and (Y-c) inner  $Ry_1 - Ry_6$  are alkyl groups (even if it is 1-24 carbon atoms and straight chain shape preferably and is branched state) which is not replaced [ substitution or ] independently respectively. May be cyclic and For example, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, a pentyl group, a hexyl group, an octyl group, a 2-ethylhexyl group, a t-octyl group, a decyl group, a dodecyl group, a tetradecyl group, a 2-hexyldecyl group. Alkenyl groups which are not replaced [ substitution or ] such as an octadecyl group, a cyclohexyl group, and a cyclopentyl group (it may be 2-24 carbon atoms and straight chain shape preferably or may be branched state and) For example, a vinyl

group an allyl group etc. are expressed and it is an alkyl group with 2-18 carbon atoms or an alkenyl group with 2-18 carbon atoms more preferably and is an alkyl group with 2-6 carbon atoms especially preferably.

[0056] Among  $R_{y1}$  in a general formula (Y-b) -  $R_{y4}$  a non-aromatic ring in which two or more connect with mutually and they contain  $A_{y1}$  may be formed among  $R_{y1}$  in a general formula (Y-c) -  $R_{y6}$  two or more may connect mutually and they may form a ring structure.

[0057] A general formula (Y-a) (Y-b) inner  $Q_{y1}$  and  $R_{y1}$  -  $R_{y6}$  may have a substituent and as an example of a desirable substituent halogen atoms (F, Cl, Br etc.) a cyano group and an alkoxy group (a methoxy group.) aryloxy groups (phenoxy group etc.) such as an ethoxy group and an alkylthio group (a methylthio group.) Alkoxy carbonyl group such as an ethyl thio group (ethoxycarbonyl group etc.) carbonic ester groups (ethoxycarbonyloxy group etc.) and an acyl group (an acetyl group.) sulfonyl groups (a methane sulfonyl group.) such as a propionyl group and benzoyl. Acyloxy group such as a benzenesulfonyl group (an acetoxy group a benzoyloxy group etc.) A sulfonyloxy group (a methane sulfonyloxy group a toluenesulfonyloxy group etc.) phosphonyl groups (diethyl phosphonyl group etc.) and an amide group (an acetyl amino group.) Carbamoyl group such as a benzoylamino group (N and N-dimethyl carbamoyl group etc.) alkyl groups (a methyl group an ethyl group a propyl group an isopropyl group a cyclopropyl group a butyl group a 2-carboxyethyl group benzyl etc.) aryl groups (a phenyl group a tolyl group etc.) and a heterocycle group (a pyridyl group.) Alkenyl groups (a vinyl group 1-propenyl group etc.) such as an imidazolyl group and a furanyl group etc. are mentioned.

[0058] A compound expressed by a general formula (Y-a) (Y-b) or (Y-c) may form a polymer via  $Q_{y1}$  or  $R_{y1}$  -  $R_{y6}$ .

[0059] Such fused salt can also be used together with fused salt which could use it alone or could use it having mixed two or more sorts and which replaced an iodine anion with other anions. As an iodine anion and an anion to replace halide ion  $NSC^-$  ( $Cl^-$   $Br^-$  etc.)  $BF_4^-$   $PF_6^-$   $ClO_4^-$   $(CF_3SO_2)_2N^-$   $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$   $CF_3SO_3^-$   $CF_3COO^-$   $Ph_4B^-$   $(CF_3SO_2)_3C^-$  etc. are mentioned as a desirable example and it is more preferred that they are  $(CF_3SO_2)_2N^-$  or  $BF_4^-$ . Other iodine salts such as LiI can also be added.

[0060] Although an example of fused salt preferably used by this invention is given to below it is not necessarily limited to these.

[0061]

[Formula 7]

[0062]  
[Formula 8]

[0063]  
[Formula 9]

[0064]  
[Formula 10]

[0065]  
[Formula 11]

[0066]  
[Formula 12]

[0067]  
[Formula 13]

[0068] It is more desirable for what is a molten state at ordinary temperature to be preferred as for the above-mentioned fused salt electrolyte and not to use a solvent. Although the solvent mentioned later may be added as for the content of fused salt it is preferred that it is more than 50 mass % to the whole electrolyte composition and it is preferred that it is especially more than 90 mass %. It is preferred that more than 50 mass % is iodine salt among salts.

[0069] It is preferred to add iodine to an electrolyte composition as for content of iodine it is preferred that it is [ as opposed to / the whole electrolyte composition / in this case ] 0.1 to 20 mass % and it is more preferred that it is 0.5 to 5 mass %.

[0070] (2) As for an electrolysis solution when using an electrolysis solution for an electrolysis solution charge transfer layer it is preferred to comprise an electrolyte, a solvent and an additive. An electrolyte of this invention is the combination (as an iodide) of  $I_2$  and an iodide. [ LiI and ] Metal iodide such as NaI, KICsI and  $CaI_2$  or tetraalkylammonium iodide, Iodine salt of the 4th class ammonium compounds such

as pyridinium iodide and imidazolium iodide etc. Combination of  $\text{Br}_2$  and a bromide (as a bromide) [  $\text{LiBrNaBr}$  and ] Metal bromide such as  $\text{KBrCsBr}$  and  $\text{CaBr}_2$  or a tetra alkyl ammonium salt's picture Others which are the bromine salt of the 4th class ammonium compound such as a pyridinium salt's picture etc. Sulfur compound such as metal complex such as a ferrocyanic acid salt-ferricyanic acid salt and ferrocene ferricinium ion sodium polysulfide and alkyl thiol alkyl disulfide viologen coloring matter hydroquinone quinone etc. can be used. An electrolyte which combined iodine salt of the 4th class ammonium compound such as  $\text{I}_2\text{LiI}$  pyridinium iodide imidazolium iodide also in this is preferred. An electrolyte mentioned above may be mixed and used.

[0071] desirable electrolytic concentration of more than 0.1M is below 15M and more than 0.2M is below 10M still more preferably. Addition concentration of desirable iodine in a case of adding iodine to an electrolyte is less than more than 0.01M 0.5M.

[0072] As for a solvent used for an electrolyte it is desirable for a dielectric constant to be high in improving ionic mobility low and for viscosity to be a compound which improves effective-carriers concentration and can reveal outstanding ion conductivity. As such a solvent carbonate compound such as ethylene carbonate and propylene carbonate Heterocyclic compound such as 3-methyl-2-oxazolidinone dioxane Ether compound such as diethylether ethylene glycol dialkyl ether Propylene glycol dialkyl ether polyethylene-glycol dialkyl ether Chain ethers such as polypropylene-glycol dialkyl ether Methanol ethanol ethylene glycol monoalkyl ether Propylene glycol monoalkyl ether polyethylene-glycol monoalkyl ether Alcohol such as polypropylene-glycol monoalkyl ether Ethylene glycol propylene glycol polyethylene glycol A polyhydric alcohol class of a polypropylene glycol glycerin etc. acetonitrile Aprotic polar substance such as nitrile compound such as guru taro dinitrile methoxy acetonitrile propionitrile and benzonitrile dimethyl sulfoxide and sulfolane water etc. can be used.

[0073] In this invention basic compound such as J. Am. Ceram. Soc. 80 tert-butylpyridine that is indicated to (12) 3157-3171 (1997) 2-picoline 26-lutidine can also be added. in a desirable density range in a case of adding a basic compound more than 0.05M is below 2M.

[0074] (3) It can also be used in gel electrolyte this invention making an electrolyte able to gel with technique such as polymer addition oil gelatinizing agent addition a polymerization containing polyfunctional monomer and crosslinking reaction of polymer (solidification). When making it gel by polymer addition it is "Polymer Electrolyte Reviews-1 and 2" (J. R. MacCallum and C. A. Vincent). [ jointly and ] Although a

compound indicated to ELSEVIERAPPLIEDSCIENCE can be used especially polyacrylonitrile and polyvinylidene fluoride can be used preferably. When making it gel by oil gelatinizing agent addition J. Chem. Soc. Japan Ind. Chem. Sec. 46779 (1943) J. Am. Chem. Soc. 1115542 (1989) J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1993390 Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 351949 (1996) Although Chem. Lett. 1996885 J. Chm. Soc. Chem. Commun. 1997 and a compound indicated to 545 can be used a desirable compound is a compound which has amide structure in molecular structure.

[0075] When making an electrolyte gel by crosslinking reaction of polymer it is desirable to use together polymer and a cross linking agent containing a reactant group which can construct a bridge. A reactant group in which desirable bridge construction is possible In this case nitrogen-containing heterocycle. Are (for example a pyridine ring an imidazole ring a thiazole ring an oxazole ring a triazole ring a morpholine ring a piperidine ring a piperazine ring etc.) and a desirable cross linking agent They are the reagents (for example alkyl halide an alkyl halide sulfonic ester an acid anhydride an acid chloride an isocyanate etc.) of two or more organic functions in which an electrophilic reaction is possible to a nitrogen atom.

[0076] (4) In hole transporting material this invention a hole transporting material of a solid which combined organicity inorganic matter or these both can be used instead of ion-conductive electrolyte such as fused salt.

(a) As an organic hole transporting material applicable to organic hole transporting material this invention J. Hagen et al. Synthetic Metal 89 (1997) 215-220 Nature Vol. 395 8 Oct. 1998 p583-585 and W097/10617 JP59-194393A JP5-234681AU. S. Pat. No. 4923774 JP4-308688AU. S. Pat. No. 4764625 JP3-269084A JP4-129271A JP4-175395A JP4-264189A JP4-290851A JP4-364153A JP5-25473A JP5-239455A JP5-320634A JP6-1972A JP7-138562A JP7-252474A The triphenylene derivatives of a statement can be preferably used for aromatic amine JP11-149821A JP11-148067A JP11-176489A etc. which are shown in the JP11-144773A head. Adv. Mater. 1997 and 9 No. 7 p557 Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 199534 No. 3 and p303-307 JACS Vol. 120 No. 41 1998 an oligo thiophene compound indicated in p664-672 grade K. Polypyrrole given in Murakoshi et al. Chem. Lett. 1997 and p471 Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers Vol. 1, 2, 3, 4 (NALWA work.) Polyacetylene indicated to WILEY publication and its derivative Poly (p-phenylene) and its derivative poly (p-phenylene vinylene) and its derivative Conductive polymers such as poly thienylene vinylene and its derivative a polythiophene and its derivative poly aniline and its derivative a polytoluidine and its derivative can be used preferably. In order to

control a dopant level to an electron hole (hole) transported material as indicated to Nature Vol. 395 8 Oct. 1998 and p583-585. Add a compound containing a cation radical like tris (4-bromophenyl) aminium hexachloro antimonate or In order to perform potential control on the surface of an oxide semiconductor (compensation of a space charge layer) a salt like Li  $[(CF_3SO_2)_2N]$  may be added.

[0077] (b) A p type inorganic compound semiconductor can be used as an inorganic hole transporting material inorganic matter hole transporting material. As for a p type inorganic compound semiconductor of this purpose it is preferred that a band gap is not less than 2 eV and it is preferred that it is not less than 2.5 more eV. Ionization potential of a p type inorganic compound semiconductor needs to be smaller than ionization potential of conditions to a coloring matter adsorption electrode which can return an electron hole of coloring matter. Although the desirable range of ionization potential of a p type inorganic compound semiconductor changes with coloring matter to be used generally it is preferred that it is [ not less than 4.5 eV ] 5.5 eV or less and it is preferred that it is [ not less than 4.7 more eV ] 5.3 eV or less. A desirable p type inorganic compound semiconductor is a compound semiconductor containing copper of monovalence. As an example of a compound semiconductor containing copper of monovalence. \*\*  
 $CuI$ ,  $CuSCN$ ,  $CuInSe_2$ ,  $Cu(InGa)Se_2$ ,  $CuGaSe_2$ ,  $Cu_2OCuSCuGaS_2$ ,  $CuInS_2$ ,  $CuAlSe_2$  etc. are mentioned. Also in this  $CuI$  and  $CuSCN$  are preferred and  $CuI$  is the most preferred. As other p type inorganic compound semiconductors  $GaPNiOCoFeOBi_2O_3MoO_2Cr_2O_3$  etc. can be used. As for desirable Hall mobility of a charge transfer layer containing a p type inorganic compound semiconductor more than  $10^{-4} cm^2/V\text{-sec}$  is below  $10^4 cm^2/V\text{-sec}$  and more than  $10^{-3} cm^2/V\text{-sec}$  is below  $10^3 cm^2/V\text{-sec}$  still more preferably. Desirable conductivity of a charge transport layer of more than  $10^{-8} S/cm$  is below  $10^2 S/cm$  and more than  $10^{-6} S/cm$  are 10 or less  $S/cm$  still more preferably.

[0078] (5) Two kinds of methods can be considered about a formation method of a formation charge transfer layer of a charge transfer layer. One pastes a counter electrode together previously on a photosensitive layer and it is the method of putting a liquefied charge transfer layer between the gap. Another is the method of giving a charge transfer layer directly on a photosensitive layer and a counter electrode will be given after that.

[0079] In the case of the former an ordinary pressure process of using capillarity by immersion etc. as how to put a charge transfer layer or a vacuum process which uses a pressure lower than ordinary pressure and

replaces the gaseous phase of a gap by the liquid phase can be used.

[0080] In the case of the latter in a wet charge transfer layer a counter electrode will be given with un-drying and a liquid leakage control measure of an edge part will be taken. There is a method of applying by a wet type in the case of a gel electrolyte and solidifying by methods such as a polymerization and a counter electrode can also be given after drying and fixing in that case. As a method of giving a wet organic hole transporting material besides an electrolysis solution and a gel electrolyte the same method as the above-mentioned semiconductor particle layer or grant of coloring matter can be used.

[0081] In the case of an electron hole (hole) transported material of a solid electrolyte or a solid charge transfer layer can be formed by dry membrane formation processing of a vacuum deposition method a CVD method etc. and a counter electrode can also be given after that. An organic hole transporting material can be introduced into an inside of an electrode with techniques such as a vacuum deposition method the cast method the applying method a spin coat method dip coating an electrolytic polymerization method and photoelectrical depolymerization method. Also in an inorganic solid compound it can introduce into an inside of an electrode with techniques such as the cast method the applying method a spin coat method dip coating and an electrolytic plating method.

[0082] (D) Like the aforementioned conductive substrate layer structure of a counter electrode conductive layer which consists of conductive materials may be sufficient as a counter electrode counter electrode and it may comprise a counter electrode conductive layer and a supporting board. As a conducting material used for a counter electrode conductive layer metal carbon (for example platinum gold silver copper aluminum magnesium indium etc.) or conductive metallic oxide (an indium tin multiple oxide fluoride dope tin oxide etc.) is mentioned. Also in this platinum gold silver copper aluminum and magnesium can be preferably used as a counter electrode layer. An example of a desirable supporting board of a counter electrode is glass or a plastic is applied or vapor-deposited and uses the above-mentioned conducting agent for this. Although thickness in particular of a counter electrode conductive layer is not restricted 3 nm - 10 micrometers are preferred. When a counter electrode conductive layer is metal the thickness is 5 micrometers or less preferably and ranges of it are 10 nm - 3 micrometers still more preferably. Surface resistance of a counter electrode layer is so good that it is low. As a range of desirable surface resistance it is below 50 ohms / \*\* and is below 20 ohms / \*\* still more preferably.



[0083] Since it may irradiate with light from both a conductive substrate and both [ either or ] in order for light to reach a photosensitive layer it is good if at least one side of a conductive substrate and a counter electrode is substantially transparent. It is preferred to make a conductive substrate transparent from a viewpoint of improvement in generation efficiency and to enter light from the conductive substrate side. In this case as for a counter electrode it is preferred to have the character to reflect light. As such a counter electrode glass which vapor-deposited metal or a conductive oxide, a plastic or a metal thin film can be used.

[0084] The counter electrode should just stick the conductive layer side of a substrate which applies plates or vapor-deposits a conducting material directly on a charge transfer layer (PVDCVD) or has a conductive layer. As well as a case of a conductive substrate when especially a counter electrode is transparent it is preferred to use a metal lead in order to lower resistance of a counter electrode. A fall of incident light quantity by desirable construction material of a metal lead and an installation method and metal lead installation is the same as a case of a conductive substrate.

[0085] (E) In order to prevent other layer pair poles and a short circuit of a conductive substrate it is preferred to paint a thin film layer of a conductive substrate and a semiconductor precise between photosensitive layers as an under coat beforehand and it is effective especially when using an electron transport material and a hole transporting material for a charge transfer layer.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnO}$  and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  are preferred as an under coat and it is  $\text{TiO}_2$  still more preferably. An under coat can be painted for example by a sputtering technique besides Electrochimi. Acta 40 and the spray pyrolysis method indicated to 643-652 (1995) etc. Desirable thickness of an under coat is 5-1000 nm or less and its 10-500 nm is still more preferred.

[0086] Functional layers such as a protective layer and an antireflection layer may be provided in an inside or an outer surface of one side of a conductive substrate which acts as an electrode and a counter electrode or both. According to the construction material the applying method vacuum deposition, the sticking method etc. can be used for formation of these functional layers.

[0087] (F) an example of an internal structure of an optoelectric transducer -- as mentioned above double an internal structure of an optoelectric transducer with the purpose and various gestalten are possible for it. If it roughly divides into two structure which can enter both sides to light and a structure possible only from one side are

possible. An internal structure of an optoelectric transducer preferably applicable to this invention at drawing 2 - drawing 9 is illustrated.

[0088]Drawing 2 makes the photosensitive layer 20 and the charge transfer layer 30 intervene between the transparent conductive layer 10a and the transparent counter electrode conductive layer 40 and has structure where light enters from both sides. Drawing 3 forms the metal lead 11 in part on the transparent substrate 50 and forms the transparent conductive layer 10a further forms the under coat 60 the photosensitive layer 20 the charge transfer layer 30 and the counter electrode conductive layer 40 in this order and arranges the supporting board 50 further and has structure where light enters from the conductive layer side. On the supporting board 50 drawing 4 has the conductive layer 10 further and forms the photosensitive layer 20 via the under coat 60. The metal lead 11 side is carried out inside the transparent substrate 50a which furthermore forms the charge transfer layer 30 and the transparent counter electrode conductive layer 40 and forms the metal lead 11 in part is arranged and it is the structure where light enters from the counter electrode side. Drawing 5 is the structure where the under coat 60 the photosensitive layer 20 and the charge transfer layer 30 are made to intervene among 1 set of thing which formed the metal lead 11 in part on the transparent substrate 50 and forms the transparent conductive layer 10a (or 40a) further and light enters from both sides. Drawing 6 is the structure where the transparent conductive layer 10a the under coat 60 the photosensitive layer 20 the charge transfer layer 30 and the counter electrode conductive layer 40 are formed on the transparent substrate 50a the supporting board 50 is arranged and light enters from the conductive layer side on this. On the supporting board 50 drawing 7 has the conductive layer 10 forms the photosensitive layer 20 via the under coat 60 forms the charge transfer layer 30 and the transparent counter electrode conductive layer 40a further arranges the transparent substrate 50a on this and is the structure where light enters from the counter electrode side. On the transparent substrate 50a drawing 8 has the transparent conductive layer 10a forms the photosensitive layer 20 via the under coat 60 forms the charge transfer layer 30 and the transparent counter electrode conductive layer 40a further arranges the transparent substrate 50a on this and has structure where light enters from both sides. Drawing 9 forms the conductive layer 10 on the supporting board 50 forms the photosensitive layer 20 via the under coat 60 forms the solid charge transfer layer 30 further has the counter electrode conductive layer 40 or the metal lead 11 in part on this and has structure where light enters from the counter electrode side.

[2] It is made to make a photoelectric cell of photoelectric cell this invention work with external load to the above-mentioned optoelectric transducer. A case where call a case where a charge transporting material mainly consists of ion transport material among photoelectric cells especially a photoelectrochemical cell and power generation by sunlight is made into a key objective is called a solar cell. As for a photoelectric cell in order to prevent degradation of a structure and vaporization of contents it is preferred to seal the side with polymer adhesives etc. The external circuit itself connected to a conductive substrate and a counter electrode via a lead may be publicly known. When applying an optoelectric transducer of this invention to a solar cell structure inside the cell is the same as structure of an optoelectric transducer fundamentally mentioned above. The dye sensitizing type solar cell of this invention can take the fundamentally same modular structure as the conventional solar cell module. Although a cell is constituted on supporting board such as metal and ceramics a solar cell module generally covers an it top with filling resin cover glass etc. and structure of incorporating light from an opposite hand of a supporting board is taken It is also possible to consider it as structure of using transparent material such as tempered glass for a supporting board constituting a cell and incorporating light from the transparent supporting board side on it. A modular structure specifically called a super straight type a substrate type and a potting type A substrate integral-type modular structure etc. which are used with an amorphous-silicon solar cell etc. are known and a dye sensitizing type solar cell of this invention can also choose these modular structures suitably with the purpose of use a service space and environment. Specifically it is preferred to consider it as structure of a statement or a mode at Japanese Patent Application No. 11-8457.

[0089]

[Example] Although an example is raised to below and this invention is explained in more detail unless the main point of an invention is exceeded this invention is not limited to an example.

[0090] Hereafter an example explains this invention concretely.

With 142.1 g of preparation titanium tetra isopropanol POKISAIDO of the example 11-1. titanium dioxide particle dispersion liquid 1 all over the dry box it mixed at the room temperature and 149.2 g of triethanolamine was settled for 2 hours. Mixed liquor was taken out from the dry box it diluted so that distilled water might be added and it might become 1000 ml of whole picture and it was considered as the mother liquor. What added 2.85 ml of acetic acid to distilled water and was 100 ml was mixed

with 100 ml of mother liquors. 140 °C was raised and temperature was heated for further 72 hours after heating at 100 °C with the hermetic container for 24 hours and considering it as white gelatinous material. After cooling to a room temperature the supernatant fluid was removed and the light reddish-brown sediment was obtained. The mass of the sediment having contained water was 33g. 1.0 g of polyethylene glycols of the molecular weight 500000 were added to the obtained sediment it kneaded for 20 minutes with the kneading machine the titanium dioxide dispersed matter of 12% of mass concentration was obtained and it was considered as the dispersion liquid 1. The mean particle diameter of the titanium dioxide particles contained in the dispersion liquid 1 is about 16 nm and a particle of 10 nm or less was also contained.

[0091] 25 ml of 1 mol/l solution of hydrochloric acid is added to 4.5 ml of preparation titanium isopropoxide of the 1-2. titanium dioxide particle dispersion liquid 2 (with a precursor) and it stirs at a room temperature. When carried out for stirring 1 to 3 hours 4 ml of this solution was added to 15.5 g of the titanium dioxide particle dispersed matter and it was considered as the titanium dioxide particle dispersion liquid 2. This liquid was promptly used for the following process after mixing.

[0092] 2. the transparent conductive glass (the Nippon Sheet Glass make.) which coated the tin oxide which doped the production fluoride of the titanium dioxide electrode which adsorbed coloring matter Surface resistance painted and processed the above-mentioned dispersion liquid 1 or 2 under the following monograph affair at the electric conduction side side of about 10 ohms / cm<sup>2</sup> and formed the semiconductor porous electrode which consists of metal oxide particles. Any electrodes of the coverage of the titanium dioxide were about 9.0 g / m<sup>2</sup> and thickness was about 6 micrometers. The amount of adsorption of the coloring matter of each electrode was indicated to Table 1.

[0093] 2-1. The production dispersion liquid 1 of the electrode A (comparative example) were applied by a thickness of 100 micrometers with the doctor blade and after drying for 40 minutes at 25 °C it calcinated for 30 minutes at 350 °C with the electric furnace (Yamato Scientific muffle furnace FP-32 type). After cooling coloring matter was made to dye by carrying out heating flowing back for 3 minutes in the solution (a coloring-matter  $3 \times 10^{-4}$  mol / liter solvent: ethanol) of R-1 coloring matter. This was made into the electrode A.

[0094] 2-2. The production dispersion liquid 2 of the electrode B (this invention) were applied by a thickness of 100 micrometers with the doctor blade and after drying for 40 minutes at 25 °C the electrode

surface was irradiated with ultraviolet rays with a wavelength of 400 nm or less for 30 minutes under 25 \*\* atmosphere using the xenon lamp. Coloring matter was made to dye by carrying out heating flowing back for 3 minutes after that in the solution (a coloring-matter  $3 \times 10^{-4}$  mol / litera solvent: ethanol) of R-1 coloring matter. This was made into the electrode B.

2-3. The production dispersion liquid 1 of the electrode C (this invention) were applied by a thickness of 100 micrometers with the doctor blade and after drying for 40 minutes at 25 \*\* the electrode surface was irradiated with the ultraviolet rays of wavelength [ of 400 nm or less ] and intensity  $30 \text{ mW/cm}^2$  for 30 minutes on a 150 \*\* hot plate using the xenon lamp. Coloring matter was made to dye by carrying out heating flowing back of heating and the UV irradiation for 3 minutes after an end simultaneously in the solution (a coloring-matter  $3 \times 10^{-4}$  mol / litera solvent: ethanol) of R-1 coloring matter. This was made into the electrode C.

2-4. The production dispersion liquid 1 of the electrode D (this invention) were applied by a thickness of 100 micrometers with the doctor blade and after drying for 40 minutes at 25 \*\* it decompressed and heated for 30 minutes under decompression of 0.04 MPa and on a 250 \*\* hot plate. Coloring matter was made to dye by carrying out heating flowing back for 3 minutes after that in the solution (a coloring-matter  $3 \times 10^{-4}$  mol / litera solvent: ethanol) of R-1 coloring matter. This was made into the electrode D.

2-5. The production dispersion liquid 1 of the electrode E (this invention) were applied by a thickness of 100 micrometers with the doctor blade and after drying for 40 minutes at 25 \*\* it irradiated with infrared rays for 30 minutes at the far-infrared furnace. Coloring matter was made to dye by carrying out heating flowing back for 3 minutes after that in the solution (a coloring-matter  $3 \times 10^{-4}$  mol / litera solvent: ethanol) of R-1 coloring matter. This was made into the electrode E.

2-6. The production dispersion liquid 1 of the electrode F (this invention) were applied by a thickness of 100 micrometers with the doctor blade and after drying for 40 minutes at 25 \*\* the electrode surface was irradiated with the ultraviolet rays of wavelength [ of 400 nm or less ] and intensity  $30 \text{ mW/cm}^2$  for 30 minutes on a 150 \*\* hot plate using the xenon lamp. However coloring matter was made to dye by carrying out heating flowing back for 3 minutes in the solution (a coloring-matter  $3 \times 10^{-4}$  mol / litera solvent: ethanol) of after that and R-1 coloring matter in which after the end of UV irradiation performed

heating for 15 more minutes. This was made into the electrode F.

2-7. The electrode G was produced similarly except having transposed the dispersion liquid 1 to the dispersion liquid 2 in production of the production electrodes F of the electrode G (this invention).

[0095]3. The electrode produced by formation of a charge transport layer and the 2nd paragraph of production of the photoelectric cell was judged in size of 26 mm x 18 mm it left the 14 mm of central part x 14 mm square and the titanium dioxide particle layer was removed.

3-1. the platinum vacuum evaporation glass (a counter electrode.) of the same size as the electrode in which formation of an ionic charge transporting bed and a photoelectric cell carried out assembly preparation Thickness = 1 micrometer of a platinum layer glass membrane thickness = the frame type spacer made from polyethylene (10 micrometers in thickness) was inserted for 1.1 mm 4 mm in width which are an end piece for terminals was taken out outside by turns and it was laid on top of the long side direction. (Refer to drawing 10)

[0096]It left the field of the  $\text{TiO}_2$  transparent electrode substrate which is a light sensing portion and the seal of the whole was carried out with epoxy resin adhesive. Next the stoma for pouring in was vacated for the side of a spacer and the fused salt electrolyte (compound 1: compound 2: iodine = 15:35:1 (mass ratio)) was infiltrated into inter-electrode space at 80 \*\* using capillarity. Then the stoma for pouring in was closed. The photoelectric cells 101-107 shown in Table 1 as mentioned above were completed.

[0097]

[Formula 14]

[0098]3-2. After protecting except the central part (14 mm x 14 mm square) where the titanium dioxide particle layer to which the coloring matter of the electrode in which formation of an electron hole transporting bed and a photoelectric cell carried out assembly preparation was made to stick remains it put on the hot plate overheated at 100 \*\* and was neglected for 2 minutes. Then 0.2 ml of acetonitrile fluid (3.2 mass %) of gamma-CuI was slowly added to the titanium dioxide particle layer over about 10 minutes volatilizing acetonitrile. It was neglected on the hot plate for after-addition 2 minutes and the CuI (electron hole transportation) layer was formed. After piling up pressurizing above-mentioned platinum vacuum evaporation glass on it it left the field of the  $\text{TiO}_2$  transparent electrode substrate which is a light sensing portion and the seal of the whole was carried out with epoxy resin

adhesive. Thus the photoelectric cells 201-203 shown in Table 1 were produced.

[0099]

[Table 1]

[0100]4. Imitation sunlight was generated by letting a spectrum filter (AM1.5G by Oriel) pass for the light of the xenon lamp (made by USHIO) of the measurement 500W of photoelectric conversion efficiency. This luminous intensity was 100mW/cm<sup>2</sup>. It irradiated with this imitation sunlight and the electrically conductive glass of the above-mentioned photoelectric transducer and the electrical and electric equipment generated between counter electrode layers were measured with the current potential measuring device (case the SMU2400 type).

Photoelectric conversion efficiency ( $\eta$ ) was indicated to Table 1.

[0101]5. About the photoelectric cells 101-107 which provided the measurement ion transport layer of adsorption pigment quantity the element was decomposed after measuring photoelectric conversion performance and the electrolyte was washed and removed by acetonitrile. Then the coloring matter to which it is sticking is extracted to an alkali solution and it is the bottom about a fixed quantity of adsorption pigment quantity. The determination result was indicated to Table 1. Extraction of coloring matter is difficult for the photoelectric cell which provided the electron hole transporting bed and a fixed quantity was not made.

[0102]From Table 1 comparison type 101 is understood that the coloring matter amount of adsorption and photoelectric conversion efficiency are also extremely low. As compared with 101 the photoelectric cells 102-107 which processed the electrode by the method of this invention understand that photoelectric conversion efficiency is [ which has much coloring matter amount of adsorption ] all also high. It turns out that what used an ultraviolet radiation exposure and heating together especially (103, 106, 107) is excellent in coloring matter adsorption and photoelectric conversion efficiency also in the electro-treatment of this invention. In concomitant use with the UV light exposure of this invention and heating when Example 103 (a UV light exposure and heating are ended simultaneously) is compared with Example 106 (it ends with heating) after ending UV irradiation like Example 106 it turns out that the direction at the time of heating has much coloring matter amount of adsorption and the photoelectric conversion efficiency of a direction is also high. The titanium oxide surface carries out super-hydrophilization of this by UV

light and it is considered to originate in the state being disadvantageous for coloring matter adsorption and the state where the surface carried out hydrophobing with heating being more advantageous. Comparison with Examples 106 and 107 shows that it is [ photoelectric conversion efficiency ] higher to add a precursor.

[0103] Even when a charge transport layer is a hole transporting material (201-203) it is in the same tendency. That is compared with the comparison photoelectric cell (201) using the electrode calcinated only with 350 \*\* heating the photoelectric cells 202 and 203 which processed the electrode by the method of this invention understand that photoelectric conversion efficiency is also high for each. It turns out that what (202) used an ultraviolet radiation exposure and heating together is especially excellent also in it.

[0104] When the same experiment as Example 2 was conducted using the transparent electric conduction film which gave conductivity on the polymer substrate (PET) and the conditions of the comparative example of Table 1 i.e. 350 \*\* heating were used shape of the base material was not able to change and it was not able to finish setting up an optoelectric transducer. On condition of this invention of Table 1 it could finish setting up an optoelectric transducer to it and photoelectric conversion was possible.

[Effect of the Invention] As mentioned above the optoelectric transducer of this invention can finish setting up an optoelectric transducer without using an elevated temperature and since photoelectric conversion efficiency is also high it is very effective as an optical power generation element.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is a fragmentary sectional view showing the structure of the desirable optoelectric transducer of this invention.

[Drawing 2] It is a fragmentary sectional view showing the structure of the desirable optoelectric transducer of this invention.

[Drawing 3] It is a fragmentary sectional view showing the structure of the desirable optoelectric transducer of this invention.

[Drawing 4] It is a fragmentary sectional view showing the structure of the desirable optoelectric transducer of this invention.

[Drawing 5] It is a fragmentary sectional view showing the structure of the desirable optoelectric transducer of this invention.



[Drawing 6] It is a fragmentary sectional view showing the structure of the desirable optoelectric transducer of this invention.

[Drawing 7] It is a fragmentary sectional view showing the structure of the desirable optoelectric transducer of this invention.

[Drawing 8] It is a fragmentary sectional view showing the structure of the desirable optoelectric transducer of this invention.

[Drawing 9] It is a fragmentary sectional view showing the structure of the desirable optoelectric transducer of this invention.

[Drawing 10] It is a mimetic diagram showing the example of how to pile up the electrode in an example.

[Description of Notations]

- 1 ... Coloring matter adsorption titanium dioxide electrode
  - 2 ... Counter electrode (platinum vacuum evaporation glass)
  - 3 ... Light-receiving portion in which a titanium dioxide layer exists
  - 10 ... Conductive layer
  - 10a ... Transparent conductive layer
  - 11 ... Metal lead
  - 20 ... Photosensitive layer
  - 21 ... Semiconductor particulate
  - 22 ... Coloring matter
  - 23 ... Charge transporting material
  - 30 ... Charge transport layer
  - 40 ... Counter electrode conductive layer
  - 40a ... Transparent counter electrode conductive layer
  - 50 ... Substrate
  - 50a ... Transparent substrate
  - 60 ... Under coat
-

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2001-357896  
(P2001-357896A)

(43)公開日 平成13年12月26日(2001.12.26)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコ-ト(参考)
H 0 1 M 14/00		H 0 1 M 14/00	P 5 F 0 5 1
H 0 1 L 31/04		H 0 1 L 31/04	Z 5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 26 頁)

(21)出願番号 特願2000-177211(P2000-177211)

(22)出願日 平成12年6月13日(2000.6.13)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 中村 善貞

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72)発明者 多田 隆 芳夫

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(74)代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光電変換素子および光電池

(57)【要約】

【課題】 光電変換効率に優れる色素増感光電変換素子を提供すると共に、フレキシブルな支持体を用いた光電変換素子、製造に必要なエネルギー回収効率の高い光電変換素子およびそれを用いた光電池を提供することにある。

【解決手段】 半導体微粒子に対し400nm以下の紫外光、50℃以上350℃未満の加熱、0.05MPa以下の減圧、マイクロ波、少なくとも水分子が吸収を持つ赤外線照射、高電場、高磁場下に暴露、高電流を通電、酸化および還元雰囲気下、オゾン雰囲気下に暴露する、半導体微粒子ブレカーサー共存させる、のいずれかまたは組合せを行うことにより作製した半導体微粒子膜を用いて光電変換素子および光電池を構成する。

**【特許請求の範囲】**

【請求項 1】半導体微粒子膜を用いる光電変換素子において、該半導体微粒子膜が、半導体微粒子と半導体微粒子プレカーサーの共存下に半導体微粒子が吸収を有する 400nm 以下の波長の紫外光を照射する工程を含む方法により作製されたことを特徴とする光電変換素子。

【請求項 2】半導体微粒子膜を用いる光電変換素子において、該半導体微粒子膜が、半導体微粒子を 50℃以上 350℃未満で加熱する工程および半導体微粒子が吸収を有する 400nm 以下の波長の紫外光を照射する工程を含む方法により作製されたことを特徴とする光電変換素子。

【請求項 3】半導体微粒子膜を用いる光電変換素子において、該半導体微粒子膜が、半導体微粒子を 0.05MPa 以下の気圧下で、50℃以上 350℃未満で加熱する工程を含む方法により作製されたことを特徴とする光電変換素子。

【請求項 4】半導体微粒子膜を用いる光電変換素子において、該半導体微粒子膜が、半導体微粒子にマイクロ波を照射する工程を含む方法により作製されたことを特徴とする光電変換素子。

【請求項 5】半導体微粒子膜を用いる光電変換素子において、該半導体微粒子膜が、水分子が吸収を持つ赤外線を半導体微粒子に照射する工程を含む方法により作製されたことを特徴とする光電変換素子。

【請求項 6】請求項 1～5 の光電変換素子において、該半導体微粒子膜を形成する半導体微粒子は、その粒径が 10nm 以上のものと 10nm 未満のものとを含有してなることを特徴とする光電変換素子。

【請求項 7】請求項 2～6 の光電変換素子において、前記半導体微粒子膜を作製する際に半導体微粒子プレカーサーを共存させることを特徴とする光電変換素子。

【請求項 8】請求項 1 または 7 の光電変換素子において、前記半導体微粒子プレカーサーが該半導体を構成する金属のアルコキシド化合物、ハロゲン化物または加水分解可能な基を含有する化合物を完全にもしくは部分的に加水分解し、かつ、それらが完全もしくは部分的に重合したものであることを特徴とする光電変換素子。

【請求項 9】請求項 1～8 の光電変換素子において、半導体微粒子膜が色素によって増感されていることを特徴とする光電変換素子。

【請求項 10】請求項 1～9 の光電変換素子において、半導体微粒子が酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化タングステン、酸化ニオブ、酸化鉄、チタン酸アルカリ土類金属、チタン酸アルカリ金属またはこれらの複合物であることを特徴とする光電変換素子。

【請求項 11】請求項 1～10 の光電変換素子において、半導体微粒子膜をポリマー支持体上に設けてなることを特徴とする光電変換素子。

【請求項 12】請求項 1～11 の光電変換素子を用いた

光電池。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は微粒子半導体を用いた光電変換素子およびこれを用いた光電池に関する。特に、色素により増感された光電変換素子および光電池に関する。

**【0002】**

【従来の技術】現在、太陽光発電は単結晶シリコン太陽電池、多結晶シリコン太陽電池、アモルファスシリコン太陽電池、テルル化カドミウムやセレン化インジウム銅等の化合物太陽電池の改良が、実用化の主力技術となっており、太陽光エネルギー変換効率として 10% 前後の発電効率が得られている。しかし、将来に向けてこれらを普及させる上では、素材製造にかかるエネルギーコストが高く製品化への環境負荷が大きいこと、ユーザーにとってエネルギーペイバックタイムが長い等の問題点を克服する必要がある。このため、低価格化を目指し、大面積化も容易な有機材料をシリコンに替わる感光材料として用いた光電池がこれまでに多く提案されてきたが、エネルギー変換効率が 1% 以下と低く、耐久性も悪いという問題があった。こうした状況の中で、Nature (第 353 巻, 第 737～740 頁, 1991 年) および米国特許 4927721 号などに、色素によって増感された半導体微粒子を用いた光電変換素子および光電池、ならびにこの作製に必要な材料および製造技術が開示された。提案された電池は、ルテニウム錯体によって分光増感された二酸化チタン多孔質薄膜を作用電極とする湿式太陽電池である。この方式の第一の利点は二酸化チタン等の安価な酸化物半導体を高純度まで精製する必要なしに用いることができるため、安価な光電変換素子として提供できる点であり、第二には用いられる色素の吸収がブロードであり、広い可視光の波長域にわたって太陽光を電気に変換できることである。しかし、光電池の使用が広がる中で、二酸化チタン多孔質薄膜を作成するのに 400℃ を越えるような高温を用いており、ポリマー等を用いたフレキシブルな支持体を用いることができないため、用途が限定される問題があった。また、高温を使用することは、エネルギーの使用量も多く、環境に対する影響も大きくなり問題であった。

**【0003】**

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、エネルギー変換効率に優れた光電変換素子およびこれを用いた光電池を提供することである。さらには、フレキシブルな支持体を用いた光電変換素子およびこれを用いた光電池を提供することにある。また、製造に必要なエネルギー消費の少ない、エネルギー回収効率の高い光電変換素子およびこれを用いた光電池を提供することにある。

**【0004】**

【課題を解決するための手段】本発明の課題は本発明を

特定する下記の事項およびその好ましい態様により達成された。

(1) 半導体微粒子膜を用いる光電変換素子において、該半導体微粒子膜が、半導体微粒子と半導体微粒子プレカーサーの共存下に半導体微粒子が吸収を有する400nm以下の波長の紫外光を照射する工程を含む方法により作製されたことを特徴とする光電変換素子。

(2) 半導体微粒子膜を用いる光電変換素子において、該半導体微粒子膜が、半導体微粒子を50℃以上350℃未満で加熱する工程および半導体微粒子が吸収を有する400nm以下の波長の紫外光を照射する工程を含む方法により作製されたことを特徴とする光電変換素子。

(3) 半導体微粒子膜を用いる光電変換素子において、該半導体微粒子膜が、半導体微粒子を0.05MPa以下の気圧下で、50℃以上350℃未満で加熱する工程を含む方法により作製されたことを特徴とする光電変換素子。

(4) 半導体微粒子膜を用いる光電変換素子において、該半導体微粒子膜が、半導体微粒子にマイクロ波を照射する工程を含む方法により作製されたことを特徴とする光電変換素子。

(5) 半導体微粒子膜を用いる光電変換素子において、該半導体微粒子膜が、水分子が吸収を持つ赤外線を半導体微粒子に照射する工程を含む方法により作製されたことを特徴とする光電変換素子。

(6) (1)～(5)の光電変換素子において、該半導体微粒子膜を形成する半導体微粒子は、その粒径が10nm以上のものと10nm未満のものとを含有してなることを特徴とする光電変換素子。

(7) (2)～(6)の光電変換素子において、前記半導体微粒子膜を作製する際に半導体微粒子プレカーサーを共存させることを特徴とする光電変換素子。

(8) (1)または(7)の光電変換素子において、前記半導体微粒子プレカーサーが該半導体を構成する金属のアルコキシド化合物、ハロゲン化合物または加水分解可能な基を含有する化合物を完全にもしくは部分的に加水分解し、かつ、それらが完全もしくは部分的に重合したものであることを特徴とする光電変換素子。

(9) (1)～(8)の光電変換素子において、半導体微粒子膜が色素によって増感されていることを特徴とする光電変換素子。

(10) (1)～(9)の光電変換素子において、半導体微粒子が酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化タングステン、酸化ニオブ、酸化鉄、チタン酸アルカリ土類金属、チタン酸アルカリ金属またはこれらの複合物であることを特徴とする光電変換素子。

(11) (1)～(10)の光電変換素子において、半導体微粒子膜をポリマー支持体上に設けてなることを特徴とする光電変換素子。

(12) (1)～(11)の光電変換素子を用いた光電

池。

#### 【0005】

##### 【発明の実施の形態】〔1〕光電変換素子

本発明の光電変換素子は、好ましくは図1に示すように、導電層10、感光層20、電荷移動層30、対極導電層40の順に積層し、前記感光層20を色素22によって増感された半導体微粒子21と当該半導体微粒子21の間の空隙に浸透した電荷輸送材料23とから構成する（半導体微粒子21は互いに接触、連結し、多孔性の膜を形成している）。電荷輸送材料23は、電荷移動層30に用いる材料と同じ成分からなる。また光電変換素子に強度を付与するため、導電層10および／または対極導電層40の下地として、基板50を設けてもよい。以下本発明では、導電層10および任意で設ける基板50からなる層を「導電性支持体」、対極導電層40および任意で設ける基板50からなる層を「対極」と呼ぶ。なお、図1中の導電層10、対極導電層40、基板50は、それぞれ透明導電層10a、透明対極導電層40a、透明基板50aであっても良い。この光電変換素子を外部負荷に接続して電氣的仕事をさせる目的（発電）で作られたものが光電池であり、光学的情報のセンシングを目的に作られたものが光センサーである。光電池のうち、電荷輸送材料23が主としてイオン輸送材料からなる場合を特に光電気化学電池と呼び、また、太陽光による発電を主目的とする場合を太陽電池と呼ぶ。

【0006】図1に示す本発明の光電変換素子において、色素22により増感された半導体微粒子21を含む感光層20に入射した光は色素22等を励起し、励起された色素22等中の高エネルギーの電子が半導体微粒子21の伝導帯に渡され、さらに拡散により導電層10に到達する。このとき色素22等の分子は酸化体となっている。光電池においては、導電層10中の電子が外部回路で仕事をしながら対極導電層40および電荷移動層30を経て色素22等の酸化体に戻り、色素22が再生する。感光層20は負極（光アノード）として働き、対極40は正極として働く。それぞれの層の境界（例えば導電層10と感光層20との境界、感光層20と電荷移動層30との境界、電荷移動層30と対極導電層40との境界等）では、各層の構成成分同士が相互に拡散混合していてもよい。以下各層について詳細に説明する。

#### 【0007】(A) 導電性支持体

導電性支持体は、(1)導電層の単層、または(2)導電層および基板の2層からなる。(1)の場合は、導電層として強度や密封性が十分に保たれるような材料が使用され、例えば、金属材料を用いることができる。

(2)の場合、感光層側に導電剤を含む導電層を有する基板を使用することができる。好ましい導電剤としては金属（例えば白金、金、銀、銅、亜鉛、チタン、アルミニウム、インジウム等）、炭素、または導電性金属酸化物（インジウムスズ複合酸化物、酸化スズにフッ素またはアンチモンをドーブしたもの等）が挙げられる。導

電層の厚さは0.02～10  $\mu\text{m}$ 程度が好ましい。

【0008】導電性支持体は表面抵抗が低い程よい。好ましい表面抵抗の範囲は50  $\Omega/\square$ 以下であり、さらに好ましくは20  $\Omega/\square$ 以下である。

【0009】導電性支持体側から光を照射する場合には、導電性支持体は実質的に透明であるのが好ましい。実質的に透明であるとは光の透過率が10%上であることを意味し、50%以上であるのが好ましく、80%以上が特に好ましい。

【0010】透明導電性支持体としては、ガラスまたはプラスチック等の透明基板の表面に導電性金属酸化物からなる透明導電層を塗布または蒸着等により形成したものが好ましい。透明導電層として好ましいものは、フッ素もしくはアンチモンをドーピングした二酸化スズあるいはインジウムスズ酸化物(ITO)である。透明基板には低コストと強度の点で有利なソーダガラス、アルカリ溶出の影響のない無アルカリガラスなどのガラス基板のほか、透明ポリマーフィルムを用いることができる。透明ポリマーフィルムの材料としては、テトラアセチルセルロース(TAC)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、シンジオタクチックポリステレン(PS)、ポリフェニレンスルフィド(PPS)、ポリカーボネート(PC)、ポリアリレート(PAr)、ポリスルホン(PSF)、ポリエステルスルホン(PES)、ポリエーテルイミド(PEI)、環状ポリオレフィン、ブROM化フェノキシ等がある。十分な透明性を確保するために、導電性金属酸化物の塗布量はガラスまたはプラスチックの支持体1  $\text{m}^2$ 当たり0.01～100  $\text{g}$ とするのが好ましい。

【0011】透明導電性支持体の抵抗を下げる目的で金属リードを用いるのが好ましい。金属リードの材質は白金、金、ニッケル、チタン、アルミニウム、銅、銀、等の金属が好ましい。金属リードは透明基板に蒸着、スパッタリング等で設置し、その上に導電性の酸化スズまたはITO膜からなる透明導電層を設けるのが好ましい。金属リード設置による入射光量の低下は、好ましくは10%以内、より好ましくは1～5%とする。

#### 【0012】(B) 感光層

感光層において、半導体は感光体として作用し、光を吸収して電荷分離を行い、電子と正孔を生ずる。色素増感された半導体では、光吸収およびこれによる電子および正孔の発生は主として色素において起こり、半導体微粒子はこの電子(または正孔)を受け取り、伝達する役割を担う。本発明で用いる半導体は、光励起下で伝導体電子がキャリアーとなり、アノード電流を与えるn型半導体であることが好ましい。

#### 【0013】(1) 半導体

半導体微粒子としては、シリコン、ゲルマニウムのような単体半導体、IⅢⅤ系化合物半導体、金属のカルコゲニド(例えば酸化物、硫化物、セレン化物等)、ま

たはペロブスカイト構造を有する化合物(例えばチタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ナトリウム、チタン酸バリウム、ニオブ酸カリウム等)等を使用することができる。

【0014】好ましい金属のカルコゲニドとして、チタン、スズ、亜鉛、鉄、タングステン、ジルコニウム、ハフニウム、ストロンチウム、インジウム、セリウム、イットリウム、ランタン、バナジウム、ニオブ、またはタンタルの酸化物、カドミウム、亜鉛、鉛、銀、アンチモンまたはビスマスの硫化物、カドミウムまたは鉛のセレン化物、カドミウムのテルル化物等が挙げられる。他の化合物半導体としては亜鉛、ガリウム、インジウム、カドミウム等のリン化物、ガリウム-ヒ素または銅-インジウムのセレン化物、銅-インジウムの硫化物等が挙げられる。

【0015】本発明に用いる半導体の好ましい具体例は、Si、TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、W<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、CdS、ZnS、PbS、Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、CdSe、CdTe、GaP、InP、GaAs、CuInS<sub>2</sub>、CuInSe<sub>2</sub>等であり、より好ましくはTiO<sub>2</sub>、ZnO、SnO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、W<sub>2</sub>O<sub>3</sub>もしくはNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、またはチタン酸アルカリ土類金属もしくはチタン酸アルカリ金属であり、特に好ましくはTiO<sub>2</sub>、ZnO、SnO<sub>2</sub>またはNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>であり、最も好ましくはTiO<sub>2</sub>である。これらの半導体は単独で用いてもよいし、複合物(混合物、混晶、固溶体など)として用いてもよい。

【0016】本発明に用いる半導体は単結晶でも多結晶でもよい。変換効率の観点からは単結晶が好ましいが、製造コスト、原材料確保、エネルギーペイバックタイム等の観点からは多結晶が好ましく、半導体微粒子からなる多孔質膜が特に好ましい。

【0017】半導体微粒子の粒径は一般にnm～ $\mu\text{m}$ のオーダーであるが、投影面積を円に換算したときの直径から求めた一次粒子の平均粒径は5～200 nmであるのが好ましく、8～100 nmがより好ましい。本発明では、10 nm以上の粒径の粒子と10 nm以下の粒径の粒子が含まれていることが好ましい。また、分散液中の半導体微粒子(二次粒子)の平均粒径は0.01～30  $\mu\text{m}$ が好ましい。

【0018】粒径分布の異なる2種類以上の微粒子を混合してもよく、この場合小さい粒子の平均サイズは10 nm以下であるのが好ましい。入射光を散乱させて光捕獲率を向上させる目的で、粒径の大きな、例えば300 nm程度の半導体粒子を混合してもよい。

【0019】半導体微粒子の作製法としては、作花済夫の「ゾルーゲル法の科学」アグネ承風社(1998年)、技術情報協会の「ゾルーゲル法による薄膜コーティング技術」(1995年)等に記載のゾルーゲル法、杉本忠夫の「新合成法ゾルーゲル法による単分散粒子の合成とサイズ形態制御」、まてりあ、第35巻、第9号、1012～1018頁(1996年)に記載のゾルーゲル法が好ましい。またDe

gussa社が開発した塩化物を酸水素塩中で高温加水分解により酸化物を作製する方法も好ましい。

【0020】半導体微粒子が酸化チタンの場合、上記ゾルゲル法、ゲルゾル法、塩化物の酸水素塩中での高温加水分解法はいずれも好ましいが、さらに清野学の「酸化チタン 物性と応用技術」技報堂出版（1997年）に記載の硫酸法および塩素法を用いることもできる。さらにゾルゲル法として、Barbeらのジャーナル・オブ・アメリカン・セラミック・ソサエティー、第80巻、第12号、3157～3171頁（1997年）に記載の方法や、Burnsideらのケミストリー・オブ・マテリアルズ、第10巻、第9号、2419～2425頁に記載の方法も好ましい。

【0021】酸化チタンは、主としてアナターゼ型とルチル型の2種類の結晶型があるが、本発明ではアナターゼ型が好ましい。両者の混合物の場合は、アナターゼ型の含率が高い方が好ましく、80%以上であることがさらに好ましい。なお、アナターゼ含率は、X線回折法により求めることができ、アナターゼおよびルチルに由来する回折ピーク強度の比率から求めることができる。

【0022】（2）半導体微粒子膜  
半導体微粒子を導電性支持体上に塗布するには、半導体微粒子の分散液またはコロイド溶液を導電性支持体上に塗布する方法の他に、前述のゾルゲル法等を使用することもできる。光電変換素子の量産化、半導体微粒子液の物性、導電性支持体の融通性等を考慮した場合、湿式の製膜方法が比較的有利である。湿式の製膜方法としては、塗布法、印刷法が代表的である。

【0023】分散媒としては、水または各種の有機溶媒（例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ジクロロメタン、アセトン、アセトニトリル、酢酸エチル等）が挙げられる。分散の際、必要に応じて例えばポリエチレングリコールのようなポリマー、界面活性剤、酸、またはキレート剤等を分散助剤として用いてもよい。ポリエチレングリコールの分子量を変えることで、分散液の粘度が調節可能となり、さらに剥がれにくい半導体層を形成したり、半導体層の空隙率をコントロールできるので、ポリエチレングリコールを添加することは好ましい。

【0024】半導体微粒子の層は単層に限らず、粒径の違った半導体微粒子の分散液を多層塗布したり、種類が異なる半導体微粒子（あるいは異なるバインダー、添加剤）を含有する塗布層を多層塗布したりすることもできる。一度の塗布で膜厚が不足の場合にも多層塗布は有効である。多層塗布には、エクストルージョン法またはスライドホッパー法が適している。また多層塗布をする場合は同時に多層を塗布しても良く、数回から十数回順次重ね塗りしてもよい。さらに順次重ね塗りであればスクリーン印刷法も好ましく使用できる。

【0025】一般に半導体微粒子層の厚さ（感光層の厚さと同じ）が厚くなるほど単位投影面積当たりの担持色

素量が増えるため、光の捕獲率が高くなるが、生成した電子の拡散距離が増すため電荷再結合によるロスも大きくなる。したがって、半導体微粒子層の好ましい厚さは0.1～100μmである。太陽電池に用いる場合、半導体微粒子層の厚さは1～30μmが好ましく、2～25μmがより好ましい。半導体微粒子の支持体1m<sup>2</sup>当たり塗布量は0.5～100gが好ましく、3～50gがより好ましい。

【0026】半導体微粒子は光電変換素子の構成要素として用いる場合、従来「焼成」により半導体微粒子膜としての機能を発現させてきた。すなわち、微粒子を前記の塗布等により積層状態にした後、高温加熱することにより、微粒子間を一部融合することで導電性を発現させ、また微粒子表面の不要物を除去し、活性化することにより次の工程である増感色素の吸着・結合を促進し、増感色素から微粒子への光電子注入効率を上げている。しかしながらこの「焼成」には、400℃以上の高温で加熱する必要があった。（半導体微粒子の組成により異なるが、TiO<sub>2</sub>の場合450℃以上で加熱することが好ましかった）。

【0027】本発明においては、高温で加熱することなく、この焼成状態を発現させるため、以下の方法を単独で、あるいは2つ以上を組み合わせる。

- (1) 半導体微粒子を50℃以上350℃未満に加熱する。
- (2) 半導体微粒子に半導体微粒子が吸収を持つ400nm以下の波長の紫外光を照射する。
- (3) 半導体微粒子にマイクロ波を照射する。
- (4) 半導体微粒子に少なくとも水分子が吸収を持つ波長を含む赤外線を照射する。
- (5) 半導体微粒子を0.05MPa以下の気圧下に減圧する。
- (6) 半導体微粒子をオゾン雰囲気下におく。
- (7) 半導体微粒子を酸化あるいは還元条件下におく。
- (8) 半導体微粒子を高電場下におく。
- (9) 半導体微粒子を高磁場下におく。
- (10) 半導体微粒子に高電流を流す。
- (11) 半導体微粒子に半導体微粒子プレカーサーを共存させる。

【0028】すなわち、微粒子間の融合のためには、微粒子に何らかのエネルギーを供給し、粒子間接触点に、物質が表面拡散、粒界拡散等により移動させ、ネック

（粒子同士の接触部）を形成させなければならない。このエネルギーとして熱エネルギーを与える（1）の他に電磁波によりエネルギー（（2）、（3）、（4）、

（8）、（9））を与えることや高電流を流すことにより半導体自身および粒界での抵抗による発熱（10）が有効である。また、微粒子表面の不要物を除去、活性化のためには、加熱により蒸発、分解等を行う（1）他、減圧により蒸発を促進する（5）ことや、化学反応による分

解 (6)、(7) も有効である。また、TiO<sub>2</sub>粒子のように光照射により強力な酸化あるいは還元種を発生するような光触媒機能を持つ粒子の場合、光照射することも有効である。TiO<sub>2</sub>粒子の場合 (2) の紫外線照射が特に有効である。さらに、上記の各条件下で、(11) の半導体微粒子プレカーサーを共存させることは、物質の拡散・供給や必要なエネルギーの減少に効果的であり、光電変換機能を有する半導体微粒子膜をより低温で形成するのに好ましい。(1) の加熱は、上記半導体微粒子間の融合のためには高温である方が好ましいが、ポリマー支持体を用いる場合の耐性の観点からは低温ほど好ましい。従って、加熱温度の上限は、300℃が好ましく、250℃がさらに好ましい。また、加熱温度の下限は、80℃が好ましく、100℃がさらに好ましい。

【0029】上記の (1) ~ (11) の方法の好ましい組み合わせとしては、微粒子間の融合のための方法

(1) ~ (4)、(8) ~ (10) と微粒子表面の不要物を除去、活性化のための方法 (1)、(5) ~

(7) を組み合わせるのが好ましく、これらにさらに (11) を組み合わせるのが好ましい。また、微粒子間の融合のための方法 (1) ~ (4)、(8) ~ (10) の 2 以上、微粒子表面の不要物を除去、活性化のための方法 (1)、(5) ~ (7) の 2 以上を組み合わせることも有効であり、さらにはそれらを組み合わせることでさらに有効になる。好ましい組み合わせの例としては、(1) + (2)、(1) + (3)、(1) + (4)、(1) + (5)、(1) + (2) + (5)、(4) + (5)、(2) + (4) + (5)、(3) + (5)、(1) + (2) + (6)、(4) + (6)、(3) + (7)、(1) + (3) + (7)、(1) + (8)、(1) + (2) + (8)、(1) + (2) + (8) + (10) などが挙げられ、これらにさらに (11) を組み合わせるのも好ましい。上記の効果を得るための組合せは、これらに限定されるものではない。

【0030】また、上記の方法の組み合わせ工程は、半導体微粒子に対し同時に用いても良いし、連続して用いても良い。すなわち、例えば (1) + (2) の組み合わせにおいては、(1) と (2) とを同時に行っても良いし、

(1) を行ってから (2) を行っても良いし、あるいは (2) を行ってから (1) を行っても良く、また (1) と (2) とを同時に行った後、(1) 単独を行っても良い。

【0031】(2) に関しては半導体粒子が特に酸化チタンの場合、粒子表面を超親水化することがあり、目的によっては工程の最後に用いた方がよい場合と、用いない方がよい場合がある。同様に (1) に関しては (2) と逆に半導体粒子が特に酸化チタンの場合、粒子表面を疎水化することがあり、(2) 同様に目的によっては工程の最後に用いた方がよい場合と、用いない方がよい場合がある。例えば、後工程として増感色素を半導体微粒子膜表面に吸着する場合、特に疎水性の色素の場合、粒子表面が疎水性の方が吸着性は良好である。したがって、

この場合上記組み合わせとしては、(2) の後 (1) を行うか、(1) + (2) の後 (1) 単独を行うことが好ましい。

【0032】上記の (11) の半導体微粒子プレカーサーとは、加熱により半導体微粒子になる前駆体であれば何でも良い。半導体微粒子が金属酸化物である場合、金属アルコキシド、金属ハロゲン化物、加水分解可能な基を有する金属化合物等がプレカーサーとして挙げられる。ここで加水分解可能な基とは、プロトンあるいは水酸基により置換可能な基であれば何でも良いが、好ましくはアシルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基などを挙げることができる。また、上記のプレカーサー金属化合物を一部または全部加水分解したもの、その加水分解物を重合したもの、あるいはそれらの混合物も、プレカーサーとして有効である。特に、金属アルコキシドもしくは金属ハロゲン化物を、酸もしくはアルカリ条件下で、部分的に加水分解し、さらに部分的に重合した混合物は低温での反応性にとみ、有効である。その場合の好ましい酸としては、塩酸、硝酸が挙げられるが、塩酸が最も好ましい。金属としては、半導体微粒子膜の主構成要素である半導体微粒子の主金属と同じであることが好ましいが、それ以外の金属を用いても良い。特に加水分解及び重合が低温で起こる、チタンや珪素は有効である。上記のプレカーサーは単独で使用しても良いし、2 種以上の物を併用しても良い。

【0033】上記の焼成処理後、半導体粒子の表面積を増大させたり、半導体粒子近傍の純度を高め、色素から半導体粒子への電子注入効率を高める目的で、例えば四塩化チタン水溶液を用いた化学メッキや三塩化チタン水溶液を用いた電気化学的メッキ処理を行ってもよい。

【0034】半導体微粒子層は多くの色素を吸着することができるように表面積の大きい多孔質膜とすることが好ましい。このため半導体微粒子層を支持体上に塗設した状態での表面積は、投影面積に対して 10 倍以上であることが好ましく、さらに 100 倍以上であることが好ましい。この上限には特に制限はないが、通常 1000 倍程度である。

【0035】(3) 色素

感光層に用いる増感色素は、可視域や近赤外域に吸収を有し、半導体を増感しうる化合物なら任意に用いることができるが、有機金属錯体色素、メチン色素、ポルフィリン系色素またはフタロシアニン系色素が好ましい。また、光電変換の波長域をできるだけ広くし、かつ変換効率を上げるため、2 種類以上の色素を併用または混合することができる。この場合、目的とする光源の波長域と強度分布に合わせるように、併用または混合する色素とその割合を選ぶことができる。

【0036】こうした色素は半導体微粒子の表面に対して吸着能力の有る適当な結合基 (interlocking group) を有しているのが好ましい。好ましい結合基としては、

COOH基、OH基、SO<sub>3</sub>H基、-P(O)(OH)<sub>2</sub>基または-OP(O)(OH)<sub>2</sub>基のような酸性基、あるいはオキシム、ジオキシム、ヒドロキシキノリン、サリチレートまたは $\alpha$ -ケトエノレートのような $\pi$ 伝導性を有するキレート化基が挙げられる。なかでもCOOH基、-P(O)(OH)<sub>2</sub>基または-OP(O)(OH)<sub>2</sub>基が特に好ましい。これらの基はアルカリ金属等と塩を形成していてもよく、また分子内塩を形成していてもよい。またポリメチン色素の場合、メチン鎖がスクアリリウム環やクロコニウム環を形成する場合のように酸性基を含有するなら、この部分を結合基としてもよい。

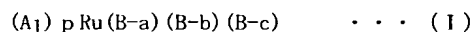
【0037】以下、感光層に用いる好ましい増感色素を具体的に説明する。

(a) 有機金属錯体色素

色素が金属錯体色素である場合、金属フタロシアニン色素、金属ポルフィリン色素またはルテニウム錯体色素が好ましく、ルテニウム錯体色素が特に好ましい。ルテニ

ウム錯体色素としては、例えば米国特許4927721号、同4684537号、同5084365号、同5350644号、同5463057号、同5525440号、特開平7-249790号、特表平10-504512号、WO98/50393号、特開2000-26487号などに記載の錯体色素が挙げられる。

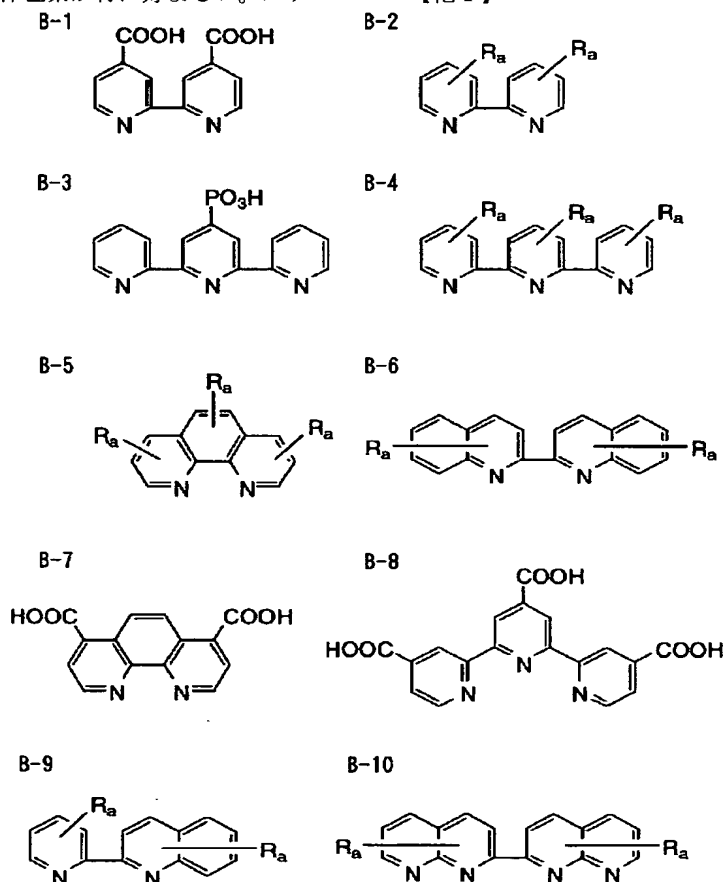
【0038】さらに本発明で用いるルテニウム錯体色素は下記一般式(I)：



により表されるのが好ましい。一般式(I)中、A<sub>1</sub>は1または2座の配位子を表し、Cl、SCN、H<sub>2</sub>O、Br、I、C<sub>6</sub>N、NCOおよびSeCN、ならびに $\beta$ -ジケトン類、シュウ酸およびジチオカルバミン酸の誘導体からなる群から選ばれた配位子が好ましい。pは0～3の整数である。B-a、B-bおよびB-cはそれぞれ独立に下記式B-1～B-10：

【0039】

【化1】



【0040】(ただし、R<sub>a</sub>は水素原子または置換基を表し、置換基としてはたとえば、ハロゲン原子、炭素原子数1～12の置換または無置換のアルキル基、炭素原子数7～12の置換または無置換のアラルキル基、あるいは炭素原子数6～12の置換または無置換のアリール基、カルボン酸基、リン酸基(これらの酸基は塩を形成していてもよい)が挙げられ、アルキル基およびアラル

キル基のアルキル部分は直鎖状でも分岐状でもよく、またアリール基およびアラルキル基のアリール部分は単環でも多環(縮合環、環集合)でもよい。)により表される化合物から選ばれた有機配位子を表す。B-a、B-bおよびB-cは同一でも異なっていてよく、いずれか1つまたは2つでもよい。

【0041】有機金属錯体色素の好ましい具体例を以下



に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【化 2】

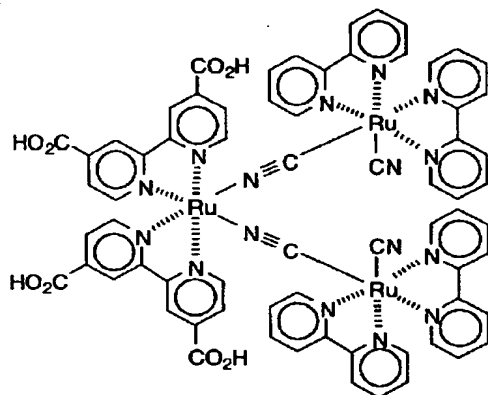
【0042】

No.	A <sub>1</sub>	p	B-a	B-b	B-c	R <sub>a</sub>
R-1	SCN	2	B-1	B-1	—	—
R-2	CN	2	B-1	B-1	—	—
R-3	Cl	2	B-1	B-1	—	—
R-4	CN	2	B-7	B-7	—	—
R-5	SCN	2	B-7	B-7	—	—
R-6	SCN	2	B-1	B-2	—	H
R-7	SCN	1	B-1	B-3	—	—
R-8	Cl	1	B-1	B-4	—	H
R-9	I	2	B-1	B-5	—	H
R-10	SCN	3	B-8	—	—	—
R-11	CN	3	B-8	—	—	—
R-12	SCN	1	B-8	B-2	—	H
R-13	—	0	B-1	B-1	B-1	—

【0043】

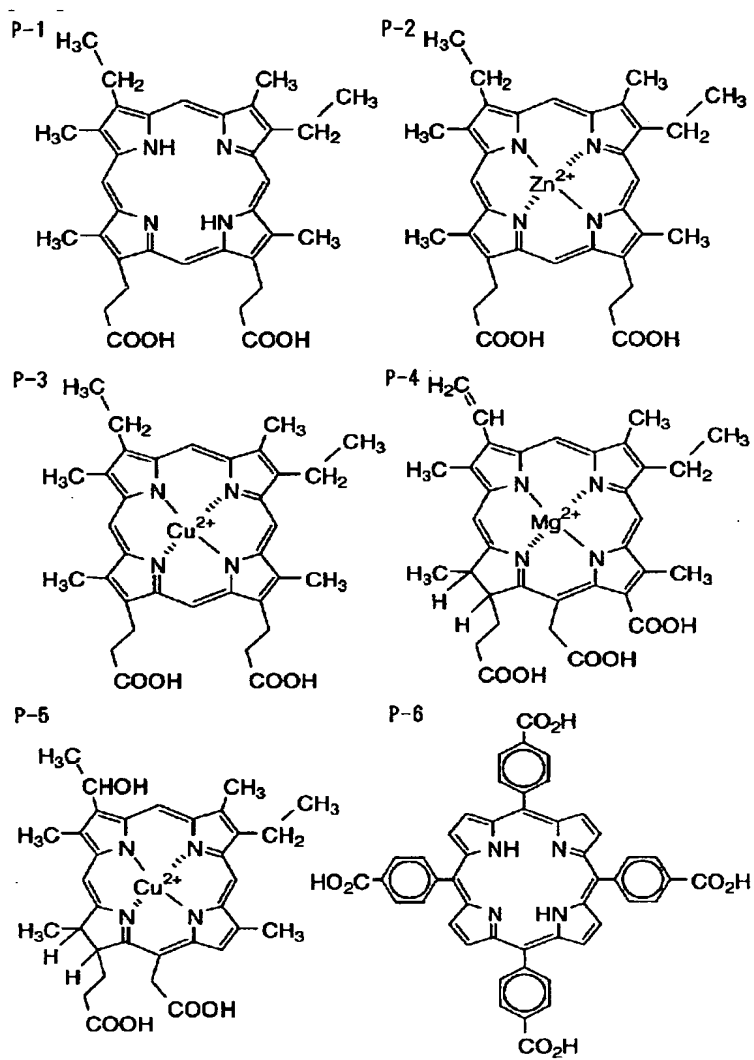
【化 3】

R-14



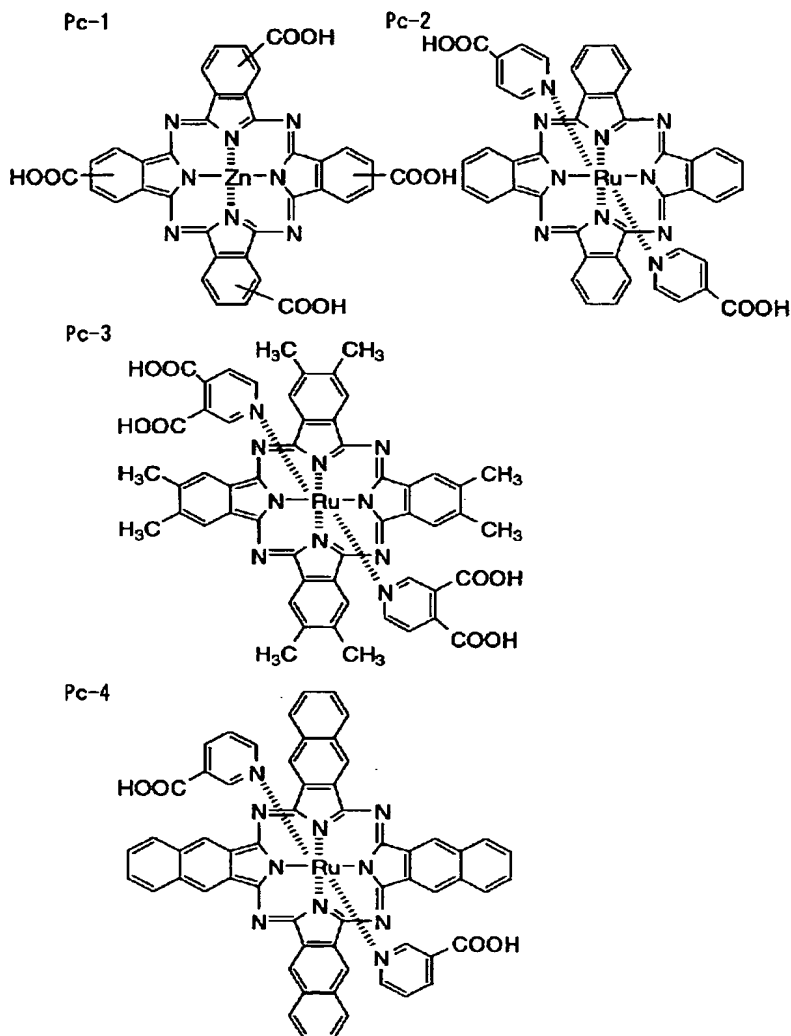
【0044】

【化 4】



【0045】

【化5】



#### 【0046】 (b) メチン色素

本発明に使用する色素の好ましいメチン色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、スクワリリウム色素などのポリメチン色素である。本発明で好ましく用いられるポリメチン色素の例は、特開平11-35836号、特開平11-67285号、特開平11-86916号、特開平11-97725号、特開平11-158395号、特開平11-163378号、特開平11-214730号、特開平11-214731号、特開平11-238905号、欧州特許892411号および同911841号の各明細書に記載の色素である。

#### 【0047】 (4) 半導体微粒子への色素の吸着

半導体微粒子に色素を吸着させるには、色素の溶液中に良く乾燥した半導体微粒子層を有する導電性支持体を浸漬するか、色素の溶液を半導体微粒子層に塗布する方法を用いることができる。前者の場合、浸漬法、ディップ法、ローラ法、エアナイフ法等が使用可能である。浸漬法の場合、色素の吸着は室温で行ってもよいし、特開平7-249790号に記載されているように加熱還流して行ってもよい。また後者の塗布方法としては、ワイヤーバー法、スライドホッパー法、エクストルージョン

法、カーテン法、スピン法、スプレー法等がある。色素を溶解する溶媒として好ましいのは、例えば、アルコール類（メタノール、エタノール、1-ブタノール、ベンジルアルコール等）、ニトリル類（アセトニトリル、プロピオニトリル、3-メトキシプロピオニトリル等）、ニトロメタン、ハロゲン化炭化水素（ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、クロロベンゼン等）、エーテル類（ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等）、ジメチルスルホキシド、アミド類（N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセタミド等）、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、3-メチルオキサゾリジノン、エステル類（酢酸エチル、酢酸ブチル等）、炭酸エステル類（炭酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等）、ケトン類（アセトン、2-ブタノン、シクロヘキサノン等）、炭化水素（ヘキサン、石油エーテル、ベンゼン、トルエン等）やこれらの混合溶媒が挙げられる。

【0048】色素の全吸着量は、多孔質半導体電極基板の単位表面積（1 m<sup>2</sup>）当たり0.01～100 mmol

1 が好ましい。また色素の半導体微粒子に対する吸着量は、半導体微粒子 1 g 当たり 0.01~100 mmol の範囲であるのが好ましい。このような色素の吸着量とすることにより半導体における増感効果が十分に得られる。これに対し、色素が少なすぎると増感効果が不十分となり、また色素が多すぎると半導体に付着していない色素が浮遊し、増感効果を低減させる原因となる。色素の吸着量を増大させるためには、吸着前に加熱処理を行うのが好ましい。加熱処理後、半導体微粒子表面に水が吸着するのを避けるため、常温に戻さずに 40~80℃ の間で素早く色素を吸着させるのが好ましい。また、色素間の凝集などの相互作用を低減する目的で、無色の化合物を色素に添加し、半導体微粒子に共吸着させてもよい。この目的で有効な化合物は界面活性な性質、構造をもった化合物であり、例えば、カルボキシル基を有するステロイド化合物（例えばケノデオキシコール酸）やスルホン酸塩類の界面活性剤が挙げられる。

【0049】未吸着の色素は、吸着後速やかに洗浄により除去するのが好ましい。湿式洗浄槽を使い、アセトニトリル等の極性溶剤、アルコール系溶剤のような有機溶媒で洗浄を行うのが好ましい。色素を吸着した後にアミン類を用いて半導体微粒子の表面を処理してもよい。好ましいアミン類としてはピリジン、4-*t*-ブチルピリジン、ポリビニルピリジン等が挙げられる。これらが液体の場合はそのまま用いてもよいし、有機溶媒に溶解して

用いてもよい。

#### (C) 電荷移動層

電荷移動層は色素の酸化体に電子を補充する機能を有する電荷輸送材料を含有する層である。本発明で用いることのできる代表的な電荷輸送材料の例としては、①イオン輸送材料として、酸化還元対のイオンが溶解した溶液（電解液）、酸化還元対の溶液をポリマーマトリックスのゲルに含浸したいわゆるゲル電解質、酸化還元対イオンを含有する熔融塩電解質、さらには固体電解質が挙げられる。また、イオンがかかわる電荷輸送材料のほかに、②固体中のキャリア移動が電気伝導にかかわる材料として、電子輸送材料や正孔（ホール）輸送材料、を用いることもできる。これらは、併用することができる。

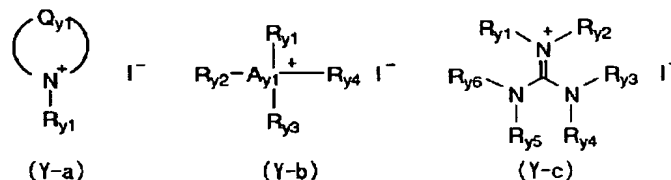
#### 【0050】（1）熔融塩電解質

熔融塩電解質は、光電変換効率と耐久性の両立という観点から特に好ましい。熔融塩電解質としては、例えば WO95/18456号、特開平8-259543号、電気化学、第65巻、11号、923頁（1997年）等に記載されているピリジニウム塩、イミダゾリウム塩、トリアゾリウム塩等の既知のヨウ素塩を含む電解質を挙げることができる。

【0051】好ましく用いることのできる熔融塩としては、下記一般式（Y-a）、（Y-b）及び（Y-c）のいずれかにより表されるものが挙げられる。

#### 【0052】

#### 【化6】



【0053】一般式（Y-a）中、 $Q_{y1}$ は窒素原子と共に5又は6員環の芳香族カチオンを形成しうる原子団を表す。 $Q_{y1}$ は炭素原子、水素原子、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる1種以上の原子により構成されるのが好ましい。 $Q_{y1}$ により形成される5員環は、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、イソオキサゾール環、チアジアゾール環、オキサジアゾール環又はトリアゾール環であるのが好ましく、オキサゾール環、チアゾール環又はイミダゾール環であるのがより好ましく、オキサゾール環又はイミダゾール環であるのが特に好ましい。 $Q_{y1}$ により形成される6員環は、ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環又はトリアジン環であるのが好ましく、ピリジン環であるのがより好ましい。

【0054】一般式（Y-b）中、 $A_{y1}$ は窒素原子又はリン原子を表す。

【0055】一般式（Y-a）、（Y-b）及び（Y-c）中の $R_{y1} \sim R_{y6}$ はそれぞれ独立に置換又は無置換のアルキル基（好ましくは炭素原子数1~24、直鎖状であっても

分岐状であっても、また環状であってもよく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ベンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、*t*-オクチル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、2-ヘキシルデシル基、オクタデシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等）、或いは置換又は無置換のアルケニル基（好ましくは炭素原子数2~24、直鎖状であっても分岐状であってもよく、例えばビニル基、アリル基等）を表し、より好ましくは炭素原子数2~18のアルキル基又は炭素原子数2~18のアルケニル基であり、特に好ましくは炭素原子数2~6のアルキル基である。

【0056】また、一般式（Y-b）中の $R_{y1} \sim R_{y4}$ のうち2つ以上が互いに連結して $A_{y1}$ を含む非芳香族環を形成してもよく、一般式（Y-c）中の $R_{y1} \sim R_{y6}$ のうち2つ以上が互いに連結して環構造を形成してもよい。

【0057】一般式（Y-a）、（Y-b）及び（Y-c）中の $Q_{y1}$ 及び $R_{y1} \sim R_{y6}$ は置換基を有していてもよく、好ましい置換基の例としては、ハロゲン原子（F、Cl、Br、I

等)、シアノ基、アルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基等)、アリーロキシ基(フェノキシ基等)、アルキルチオ基(メチルチオ基、エチルチオ基等)、アルコシカルボニル基(エトキシカルボニル基等)、炭酸エステル基(エトキシカルボニルオキシ基等)、アシル基(アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等)、スルホニル基(メタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基等)、アシルオキシ基(アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等)、スルホニルオキシ基(メタンスルホニルオキシ基、トルエンスルホニルオキシ基等)、ホスホニル基(ジエチルホスホニル基等)、アミド基(アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等)、カルバモイル基(N,N-ジメチルカルバモイル基等)、アルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、2-カルボキシエチル基、ベンジル基等)、アリール基(フェニル基、トルイル基等)、複素環基(ピリジル基、イミダゾリル基、フラニル基等)、アルケニル基(ビニル基、1-プロベニル基等)等が挙げられる。

【0058】一般式(Y-a)、(Y-b)又は(Y-c)により表される化合物は、Qy1又はRy1~Ry6を介して多量体を形成してもよい。

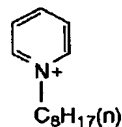
【0059】これらの溶融塩は、単独で使用しても、2種以上混合して使用してもよく、また、ヨウ素アニオンを他のアニオンで置き換えた溶融塩と併用することもできる。ヨウ素アニオンと置き換えるアニオンとしては、ハロゲン化物イオン(Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>等)、NSC<sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>、(CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>、Ph<sub>4</sub>B<sup>-</sup>、(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C<sup>-</sup>等が好ましい例として挙げられ、(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>又はBF<sub>4</sub><sup>-</sup>であるのがより好ましい。また、Li<sup>+</sup>など他のヨウ素塩を添加することもできる。

【0060】本発明で好ましく用いられる溶融塩の具体例を以下に挙げるが、これらに限定されるわけではない。

## 【0061】

## 【化7】

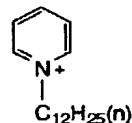
(Y1)



Y1-1 X=I

Y1-2 X=BF<sub>4</sub>Y1-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Y1-4 X=PF<sub>6</sub>

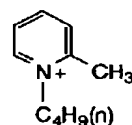
(Y2)



Y2-1 X=I

Y2-2 X=BF<sub>4</sub>Y2-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Y2-4 X=PF<sub>6</sub>

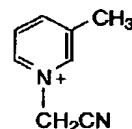
(Y3)



Y3-1 X=I

Y3-2 X=BF<sub>4</sub>Y3-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(Y4)



Y4-1 X=I

Y4-2 X=BF<sub>4</sub>Y4-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

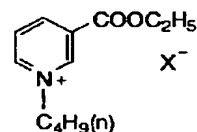
(Y5)



Y5-1 X=I

Y5-2 X=BF<sub>4</sub>Y5-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(Y6)



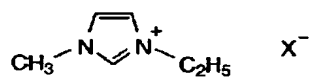
Y6-1 X=I

Y6-2 X=BF<sub>4</sub>Y6-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

## 【0062】

## 【化8】

(Y7)

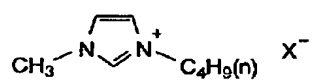


Y7-1 X=I

Y7-2 X=BF<sub>4</sub>Y7-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Y7-4 X=Br

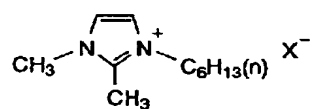
(Y8)



Y8-1 X=I

Y8-2 X=BF<sub>4</sub>Y8-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

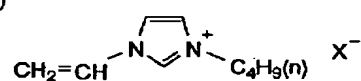
(Y9)



Y9-1 X=I

Y9-2 X=BF<sub>4</sub>Y9-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

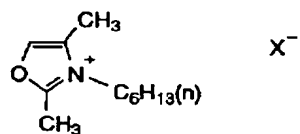
(Y10)



Y10-1 X=I

Y10-2 X=BF<sub>4</sub>Y10-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

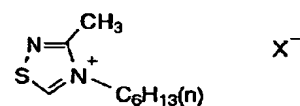
(Y11)



Y11-1 X=I

Y11-2 X=BF<sub>4</sub>Y11-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(Y12)

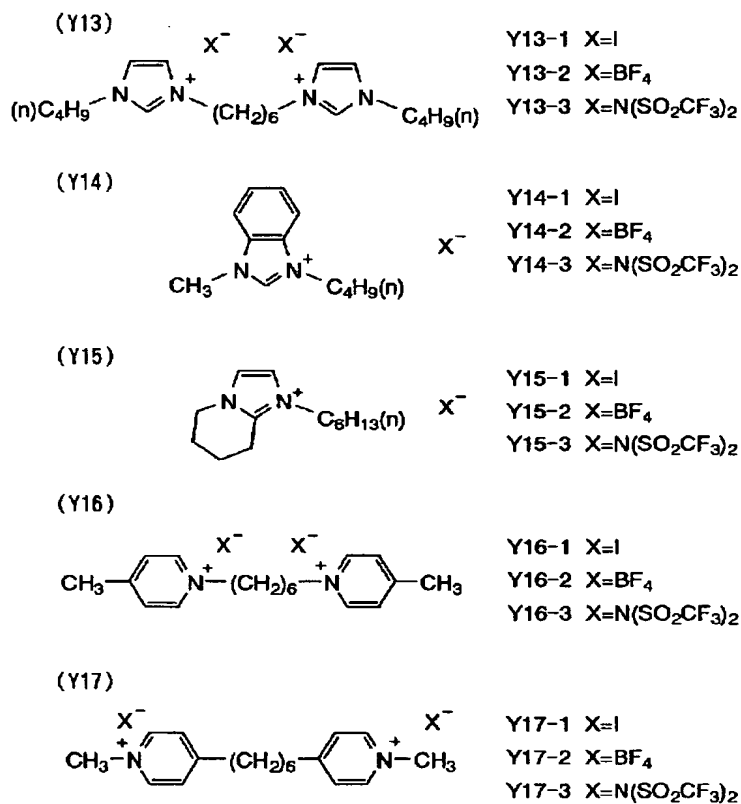


Y12-1 X=I

Y12-2 X=BF<sub>4</sub>Y12-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

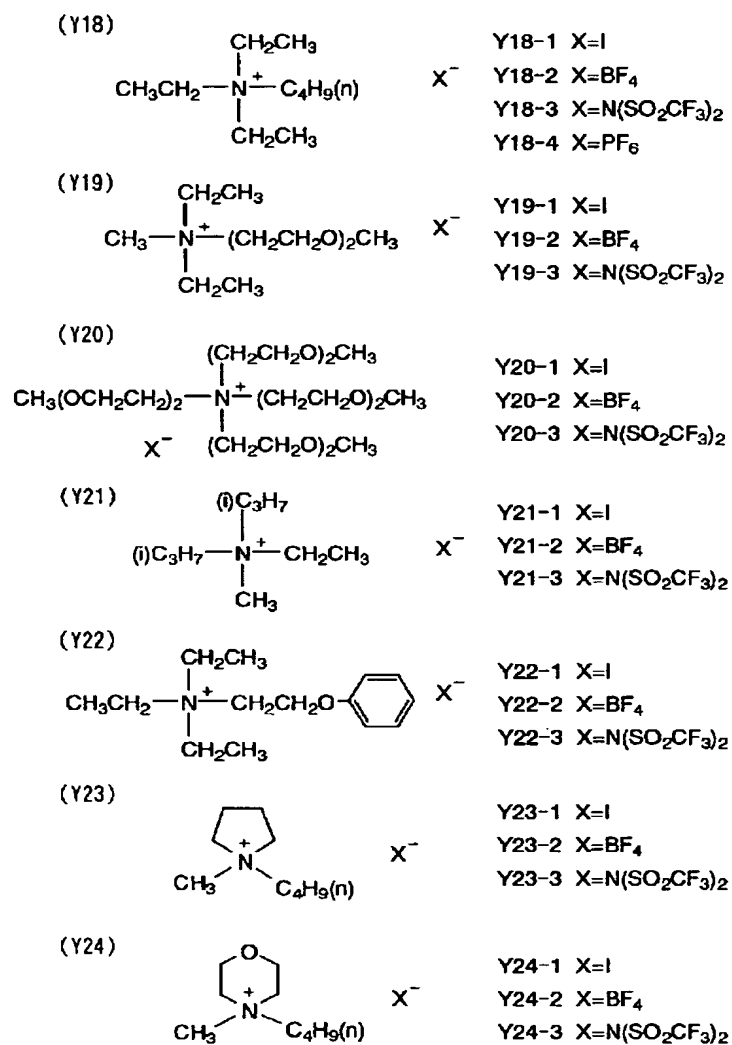
【0063】

【化9】



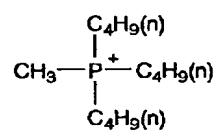
【0064】

【化10】

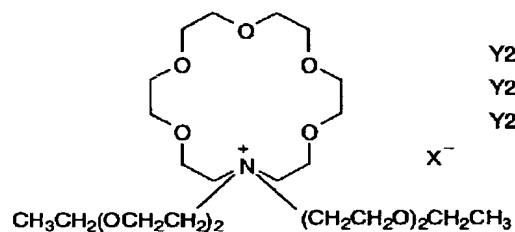




(Y25)

 $X^{-}$ Y25-1  $X=I$ Y25-2  $X=BF_4$ Y25-3  $X=N(SO_2CF_3)_2$ 

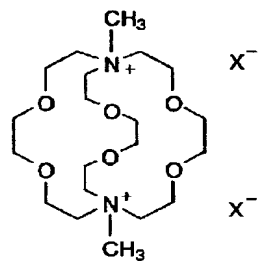
(Y26)

 $X^{-}$ Y26-1  $X=I$ Y26-2  $X=BF_4$ Y26-3  $X=N(SO_2CF_3)_2$ 

(Y27)

 $X^{-}$ Y27-1  $X=I$ Y27-2  $X=BF_4$ (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> Y27-3  $X=N(SO_2CF_3)_2$ 

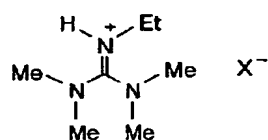
(Y28)

 $X^{-}$ Y28-1  $X=I$ Y28-2  $X=BF_4$ Y28-3  $X=N(SO_2CF_3)_2$ 

【 0 0 6 6 】

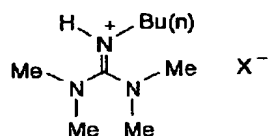
【 化 1 2 】

(Y29)



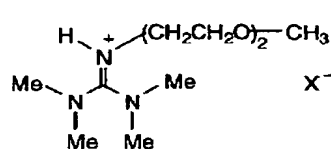
Y29-1 X=I  
 Y29-2 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
 Y29-3 X=BF<sub>4</sub>  
 Y29-4 X=PF<sub>6</sub>

(Y30)



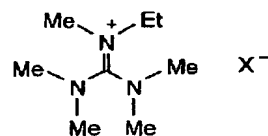
Y30-1 X=I  
 Y30-2 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
 Y30-3 X=BF<sub>4</sub>  
 Y30-4 X=CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>

(Y31)



Y31-1 X=I  
 Y31-2 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
 Y31-3 X=BF<sub>4</sub>

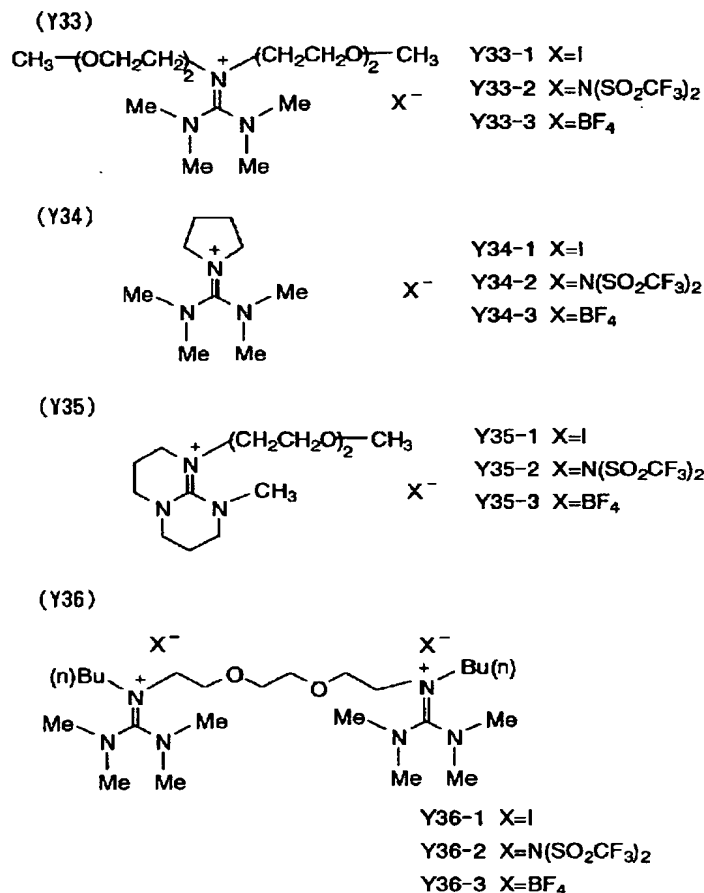
(Y32)



Y32-1 X=I  
 Y32-2 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
 Y32-3 X=BF<sub>4</sub>

【0067】

【化13】



【0068】上記溶融塩電解質は常温で溶融状態であるものが好ましく、溶媒を用いない方が好ましい。後述する溶媒を添加しても構わないが、溶融塩の含有量は電解質組成物全体に対して50質量%以上であるのが好ましく、90質量%以上であるのが特に好ましい。また、塩のうち、50質量%以上がヨウ素塩であることが好ましい。

【0069】電解質組成物にヨウ素を添加するのが好ましく、この場合、ヨウ素の含有量は、電解質組成物全体に対して0.1～20質量%であるのが好ましく、0.5～5質量%であるのがより好ましい。

#### 【0070】(2) 電解液

電荷移動層に電解液を使用する場合、電解液は電解質、溶媒、および添加物から構成されることが好ましい。本発明の電解質はI<sub>2</sub>とヨウ化物の組み合わせ（ヨウ化物としてはLiI、NaI、KI、CsI、CaI<sub>2</sub>）などの金属ヨウ化物、あるいはテトラアルキルアンモニウムヨウダイド、ピリジニウムヨウダイド、イミダゾリウムヨウダイドなど4級アンモニウム化合物のヨウ素塩など）、Br<sub>2</sub>と臭化物の組み合わせ（臭化物としてはLiBr、NaBr、KBr、CsBr、CaBr<sub>2</sub>などの金属臭化物、あるいはテトラアルキルアンモニウムブロマイド、ピリジニウムブロマイドなど4級アンモニウム化合物の臭素塩など）のほか、フェロ

シアン酸塩-フェリシアン酸塩やフェロセン-フェリシニウムイオンなどの金属錯体、ポリ硫化ナトリウム、アルキルチオール-アルキルジスルフィドなどのイオウ化合物、ピオロゲン色素、ヒドロキノ-キノンなどを用いることができる。この中でもI<sub>2</sub>とLiIやピリジニウムヨウダイド、イミダゾリウムヨウダイドなど4級アンモニウム化合物のヨウ素塩を組み合わせた電解質が好ましい。上述した電解質は混合して用いてもよい。

【0071】好ましい電解質濃度は0.1M以上1.5M以下であり、さらに好ましくは0.2M以上1.0M以下である。また、電解質にヨウ素を添加する場合の好ましいヨウ素の添加濃度は0.01M以上0.5M以下である。

【0072】電解質に使用する溶媒は、粘度が低くイオン易動度を向上したり、もしくは誘電率が高く有効キャリアー濃度を向上したりして、優れたイオン伝導性を発現できる化合物であることが望ましい。このような溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート化合物、3-メチル-2-オキサゾリジノンなどの複素環化合物、ジオキサン、ジエチルエーテルなどのエーテル化合物、エチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテル、ポ

リプロピレングリコールジアルキルエーテルなどの鎖状エーテル類、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテルなどのアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール類、アセトニトリル、グルタロジニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル化合物、ジメチルスルフォキシド、スルフォランなど非プロトン極性物質、水などを用いることができる。

【0073】また、本発明では、J. Am. Ceram. Soc., 80, (12) 3157-3171 (1997) に記載されているようなtert-ブチルピリジンや、2-ピコリン、2,6-ルチジン等の塩基性化合物を添加することもできる。塩基性化合物を添加する場合の好ましい濃度範囲は0.05M以上2M以下である。

#### 【0074】(3) ゲル電解質

本発明では、電解質はポリマー添加、オイルゲル化剤添加、多官能モノマー類を含む重合、ポリマーの架橋反応等の手法によりゲル化（固体化）させて使用することもできる。ポリマー添加によりゲル化させる場合は、「Polymer Electrolyte Reviews-1および2」(J. R. MacCallumとC. A. Vincentの共編、ELSEVIER/APPLIED SCIENCE)に記載された化合物を使用することができるが、特にポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデンを好ましく使用することができる。オイルゲル化剤添加によりゲル化させる場合はJ. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., 46, 779 (1943)、J. Am. Chem. Soc., 111, 5542 (1989)、J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1993, 390、Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 35, 1949 (1996)、Chem. Lett., 1996, 885、J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1997, 545に記載されている化合物を使用することができるが、好ましい化合物は分子構造中にアミド構造を有する化合物である。

【0075】また、ポリマーの架橋反応により電解質をゲル化させる場合、架橋可能な反応性基を含有するポリマーおよび架橋剤を併用することが望ましい。この場合、好ましい架橋可能な反応性基は、含窒素複素環（例えば、ピリジン環、イミダゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、トリアゾール環、モルホリン環、ピペリジン環、ピペラジン環など）であり、好ましい架橋剤は、窒素原子に対して求電子反応可能な2官能以上の試薬（例えば、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アラルキル、スルホン酸エステル、酸無水物、酸クロライド、イソシアネートなど）である。

#### 【0076】(4) 正孔輸送材料

本発明では、溶融塩などのイオン伝導性電解質の替わり

に、有機または無機あるいはこの両者を組み合わせた固体の正孔輸送材料を使用することができる。

#### (a) 有機正孔輸送材料

本発明に適用可能な有機正孔輸送材料としては、J. Hagen et al., Synthetic Metal 89 (1997) 215-220、Nature, Vol. 395, 8 Oct. 1998, p583-585およびWO97/10617、特開昭59-194393号公報、特開平5-234681号公報、米国特許第4,923,774号、特開平4-308688号公報、米国特許第4,764,625号、特開平3-269084号公報、特開平4-129271号公報、特開平4-175395号公報、特開平4-264189号公報、特開平4-290851号公報、特開平4-364153号公報、特開平5-25473号公報、特開平5-239455号公報、特開平5-320634号公報、特開平6-1972号公報、特開平7-138562号、特開平7-252474号、特開平11-144773頭に示される芳香族アミン類や特開平11-149821、特開平11-148067、特開平11-176489等に記載のトリフェニレン誘導体類を好ましく用いることができる。また、Adv. Mater. 1997, 9, No. 7, p557、Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995, 34, No. 3, p303-307、JACS, Vol. 120, No. 4, 1998, p664-672等に記載されているオリゴチオフェン化合物、K. Murakoshi et al., Chem. Lett. 1997, p471に記載のポリピロール、「Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers Vol. 1, 2, 3, 4」(NALWA著、WILEY出版)に記載されているポリアセチレンおよびその誘導体、ポリ(p-フェニレン)およびその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)およびその誘導体、ポリチエニレンビニレンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリトルイジンおよびその誘導体等の導電性高分子を好ましく使用することができる。正孔（ホール）輸送材料にはNature, Vol. 395, 8 Oct. 1998, p583-585に記載されているようにドーパントレベルをコントロールするためにトリス(4-ブROMOFENIL)アミニウムヘキサクロロアンチモネートのようなカチオンラジカルを含有する化合物を添加したり、酸化半導体表面のポテンシャル制御（空間電荷層の補償）を行うためにLi[(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]のような塩を添加しても構わない。

#### 【0077】(b) 無機正孔輸送材料

無機正孔輸送材料としては、p型無機化合物半導体を用いることができる。この目的のp型無機化合物半導体は、バンドギャップが2eV以上であることが好ましく、さらに2.5eV以上であることが好ましい。また、p型無機化合物半導体のイオン化ポテンシャルは色素の正孔を還元できる条件から、色素吸着電極のイオン化ポテンシャルより小さいことが必要である。使用する色素によってp型無機化合物半導体のイオン化ポテンシャルの好ましい範囲は異なってくるが、一般に4.5eV以上5.5eV以下であることが好ましく、さらに4.7eV以上5.3eV以下であることが好ましい。好ましいp型無機化合物半導体は一価の銅を含む化合物

半導体であり、一価の銅を含む化合物半導体の例としてはCuI, CuSCN, CuInSe<sub>2</sub>, Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>, CuGaSe<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>O, CuS, CuGaS<sub>2</sub>, CuInS<sub>2</sub>, CuAlSe<sub>2</sub>などが挙げられる。この中でもCuIおよびCuSCNが好ましく、CuIが最も好ましい。このほかのp型無機化合物半導体として、GaP, NiO, CoO, FeO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等を用いることができる。p型無機化合物半導体を含有する電荷移動層の好ましいホール移動度は $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 以上 $10^4 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 以下であり、さらに好ましくは $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 以上 $10^3 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 以下である。また、電荷輸送層の好ましい導電率は $10^{-8} \text{ S/cm}$ 以上 $10^2 \text{ S/cm}$ 以下であり、さらに好ましくは $10^{-6} \text{ S/cm}$ 以上 $10 \text{ S/cm}$ 以下である。

#### 【0078】(5) 電荷移動層の形成

電荷移動層の形成方法に関しては2通りの方法が考えられる。1つは感光層の上に先に対極を貼り合わせておき、その間隙に液状の電荷移動層を挟み込む方法である。もう1つは感光層上に直接、電荷移動層を付与する方法で、対極はその後付与することになる。

【0079】前者の場合、電荷移動層の挟み込み方法として、浸漬等による毛管現象を利用する常圧プロセス、または常圧より低い圧力にして間隙の気相を液相に置換する真空プロセスを利用できる。

【0080】後者の場合、湿式の電荷移動層においては未乾燥のまま対極を付与し、エッジ部の液漏洩防止措置を施すことになる。またゲル電解質の場合には湿式で塗布して重合等の方法により固体化する方法があり、その場合には乾燥、固定化した後に対極を付与することもできる。電解液のほか湿式有機正孔輸送材料やゲル電解質を付与する方法としては、前述の半導体微粒子層や色素の付与と同様の方法を利用できる。

【0081】固体電解質や固体の正孔(ホール)輸送材料の場合には真空蒸着法やCVD法等のドライ成膜処理で電荷移動層を形成し、その後対極を付与することもできる。有機正孔輸送材料は真空蒸着法、キャスト法、塗布法、スピンコート法、浸漬法、電解重合法、光電解重合法等の手法により電極内部に導入することができる。無機固体化合物の場合も、キャスト法、塗布法、スピンコート法、浸漬法、電解メッキ法等の手法により電極内部に導入することができる。

#### 【0082】(D) 対極

対極は前記の導電性支持体と同様に、導電性材料からなる対極導電層の単層構造でもよいし、対極導電層と支持基板から構成されていてもよい。対極導電層に用いる導電材としては、金属(例えば白金、金、銀、銅、アルミニウム、マグネシウム、インジウム等)、炭素、または導電性金属酸化物(インジウムスズ複合酸化物、フッ素ドープ酸化スズ、等)が挙げられる。この中でも白金、金、銀、銅、アルミニウム、マグネシウムを対極層として好ましく使用することができる。対極の好ましい

支持基板の例は、ガラスまたはプラスチックであり、これに上記の導電剤を塗布または蒸着して用いる。対極導電層の厚さは特に制限されないが、 $3 \text{ nm} \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましい。対極導電層が金属である場合は、その厚さは好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $10 \text{ nm} \sim 3 \mu\text{m}$ の範囲である。対極層の表面抵抗は低い程よい。好ましい表面抵抗の範囲としては $50 \Omega/\square$ 以下であり、さらに好ましくは $20 \Omega/\square$ 以下である。

【0083】導電性支持体と対極のいずれか一方または両方から光を照射してよいので、感光層に光が到達するためには、導電性支持体と対極の少なくとも一方が実質的に透明であれば良い。発電効率の向上の観点からは、導電性支持体を透明にして、光を導電性支持体側から入射させるのが好ましい。この場合対極は光を反射する性質を有するのが好ましい。このような対極としては、金属または導電性の酸化物を蒸着したガラスまたはプラスチック、あるいは金属薄膜を使用できる。

【0084】対極は、電荷移動層上に直接導電材を塗布、メッキまたは蒸着(PVD、CVD)するか、導電層を有する基板の導電層側を貼り付ければよい。また、導電性支持体の場合と同様に、特に対極が透明の場合には、対極の抵抗を下げる目的で金属リードを用いるのが好ましい。なお、好ましい金属リードの材質および設置方法、金属リード設置による入射光量の低下等は導電性支持体の場合と同じである。

#### 【0085】(E) その他の層

対極と導電性支持体の短絡を防止するため、予め導電性支持体と感光層の間に緻密な半導体の薄膜層を下塗り層として塗設しておくことが好ましく、電荷移動層に電子輸送材料や正孔輸送材料を用いる場合は、特に有効である。下塗り層として好ましいのはTiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub>、ZnO、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>であり、さらに好ましくはTiO<sub>2</sub>である。下塗り層は、例えばElectrochim. Acta 40, 643-652(1995)に記載されているスプレーパイロリシス法その他、スパッタ法等により塗設することができる。下塗り層の好ましい膜厚は $5 \sim 1000 \text{ nm}$ 以下であり、 $10 \sim 500 \text{ nm}$ がさらに好ましい。

【0086】また、電極として作用する導電性支持体と対極の一方または両方の内部あるいは外側表面に、保護層、反射防止層等の機能性層を設けても良い。これらの機能性層の形成には、その材質に応じて塗布法、蒸着法、貼り付け法等を用いることができる。

#### 【0087】(F) 光電変換素子の内部構造の具体例

上述のように、光電変換素子の内部構造は目的に合わせて様々な形態が可能である。大きく2つに分ければ、両面から光の入射が可能な構造と、片面からのみ可能な構造が可能である。図2～図9に本発明に好ましく適用できる光電変換素子の内部構造を例示する。

【0088】図2は、透明導電層10aと透明対極導電層40aとの間に、感光層20と、電荷移動層30とを介在させた

ものであり、両面から光が入射する構造となっている。図3は、透明基板50a上に一部金属リード11を設け、さらに透明導電層10aを設け、下塗り層60、感光層20、電荷移動層30および対極導電層40をこの順で設け、さらに支持基板50を配置したものであり、導電層側から光が入射する構造となっている。図4は、支持基板50上にさらに導電層10を有し、下塗り層60を介して感光層20を設け、さらに電荷移動層30と透明対極導電層40aとを設け、一部に金属リード11を設けた透明基板50aを、金属リード11側を内側にして配置したものであり、対極側から光が入射する構造である。図5は、透明基板50a上に一部金属リード11を設け、さらに透明導電層10a（または40a）を設けたもの1組の間に下塗り層60と感光層20と電荷移動層30とを介在させたものであり、両面から光が入射する構造である。図6は、透明基板50a上に透明導電層10a、下塗り層60、感光層20、電荷移動層30および対極導電層40を設け、この上に支持基板50を配置したものであり導電層側から光が入射する構造である。図7は、支持基板50上に導電層10を有し、下塗り層60を介して感光層20を設け、さらに電荷移動層30および透明対極導電層40aを設け、この上に透明基板50aを配置したものであり、対極側から光が入射する構造である。図8は、透明基板50a上に透明導電層10aを有し、下塗り層60を介して感光層20を設け、さらに電荷移動層30および透明対極導電層40aを設け、この上に透明基板50aを配置したものであり、両面から光が入射する構造となっている。図9は、支持基板50上に導電層10を設け、下塗り層60を介して感光層20を設け、さらに固体の電荷移動層30を設け、この上に一部対極導電層40または金属リード11を有するものであり、対極側から光が入射する構造となっている。

## 〔2〕光電池

本発明の光電池は、上記光電変換素子に外部負荷で仕事をさせるようにしたものである。光電池のうち、電荷輸送材料が主としてイオン輸送材料からなる場合を、特に光電気化学電池と呼び、また、太陽光による発電を主目的とする場合を太陽電池と呼ぶ。光電池は構成物の劣化や内容物の揮散を防止するために、側面をポリマーや接着剤等で密封するのが好ましい。導電性支持体および対極にリードを介して接続される外部回路自体は公知のもので良い。本発明の光電変換素子を太陽電池に適用する場合、そのセル内部の構造は基本的に上述した光電変換素子の構造と同じである。また、本発明の色素増感型太陽電池は、従来の太陽電池モジュールと基本的には同様のモジュール構造をとりうる。太陽電池モジュールは、一般的には金属、セラミック等の支持基板の上にセルが構成され、その上を充填樹脂や保護ガラス等で覆い、支持基板の反対側から光を取り込む構造をとるが、支持基板に強化ガラス等の透明材料を用い、その上にセルを構成してその透明の支持基板側から光を取り込む構造とす

ることも可能である。具体的には、スーパーストレートタイプ、サブストレートタイプ、ポッティングタイプと呼ばれるモジュール構造、アモルファスシリコン太陽電池などで用いられる基板一体型モジュール構造等が知られており、本発明の色素増感型太陽電池も使用目的や使用場所および環境により、適宜これらのモジュール構造を選択できる。具体的には、特願平11-8457に記載の構造や態様とすることが好ましい。

## 【0089】

【実施例】以下に具体例をあげ、本発明をさらに詳しく説明するが、発明の主旨を超えない限り、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0090】以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。

### 実施例1

#### 1-1. 二酸化チタン粒子分散液1の調製

チタンテトライソプロポキシド142.1gと、トリエタノールアミン149.2gとを、ドライボックス中で室温にて混合し、2時間静置した。混合液をドライボックスより取り出し、蒸留水を加えて全容1000mlとなるように希釈し、母液とした。母液100mlと、蒸留水に酢酸2.85mlを添加して100mlとしたものを混合した。密封容器にて100℃で24時間加熱し、白色のゲル状物とした後、温度を140℃に上昇させ、さらに72時間加熱した。室温に冷却した後、上澄み除去し、淡い赤褐色の沈殿物を得た。水を含んだ沈殿物の質量は33gであった。得られた沈殿物に、分子量50万のポリエチレングリコール1.0gを加え、混練機で20分間混練し、質量濃度12%の二酸化チタン分散物を得、分散液1とした。分散液1に含まれる二酸化チタン粒子の平均粒径は約16nmであり、10nm以下の粒子も含まれていた。

#### 【0091】1-2. 二酸化チタン粒子分散液2（プレカーサー入り）の調製

チタニイソプロポキシド4.5mlに1mol/l塩酸溶液を25ml添加し室温にて攪拌する。攪拌1～3時間した時点で、この溶液4mlを二酸化チタン粒子分散物1の15.5gに添加し、二酸化チタン粒子分散液2とした。この液は混合後すみやかに次の工程に使用した。

#### 【0092】2. 色素を吸着した二酸化チタン電極の作製

フッ素をドーブした酸化スズをコーティングした透明導電性ガラス（日本板硝子製、表面抵抗は約10Ω/□）の導電面側に上記分散液1または2を下記の各条件下で塗設・処理し、金属酸化物微粒子からなる半導体多孔質電極を形成した。いずれの電極も二酸化チタンの塗布量は約9.0g/m<sup>2</sup>であり、膜厚は約6μmであった。各電極の色素の吸着量を表1に記載した。

#### 【0093】2-1. 電極A（比較例）の作製

分散液 1 をドクターブレードで  $100\ \mu\text{m}$  の厚みで塗布し、 $25^\circ\text{C}$  で 40 分間乾燥した後、電気炉（ヤマト科学製マッフル炉 FP-32 型）で  $350^\circ\text{C}$  にて 30 分間焼成した。冷却した後、R-1 色素の溶液（色素  $3 \times 10^{-4}$  モル／リットル、溶媒：エタノール）中で 3 分間加熱還流することで色素を染着させた。これを電極 A とした。

#### 【0094】 2-2. 電極 B (本発明) の作製

分散液 2 をドクターブレードで  $100\ \mu\text{m}$  の厚みで塗布し、 $25^\circ\text{C}$  で 40 分間乾燥した後、 $25^\circ\text{C}$  の雰囲気下、キセノンランプを用い、電極表面に波長  $400\ \text{nm}$  以下の紫外線を 30 分間照射した。その後 R-1 色素の溶液（色素  $3 \times 10^{-4}$  モル／リットル、溶媒：エタノール）中で 3 分間加熱還流することで色素を染着させた。これを電極 B とした。

#### 2-3. 電極 C (本発明) の作製

分散液 1 をドクターブレードで  $100\ \mu\text{m}$  の厚みで塗布し、 $25^\circ\text{C}$  で 40 分間乾燥した後、 $150^\circ\text{C}$  のホットプレート上で、キセノンランプを用い、電極表面に波長  $400\ \text{nm}$  以下、強度  $30\ \text{mW}/\text{cm}^2$  の紫外線を 30 分間照射した。加熱と紫外線照射を同時に終了後、R-1 色素の溶液（色素  $3 \times 10^{-4}$  モル／リットル、溶媒：エタノール）中で 3 分間加熱還流することで色素を染着させた。これを電極 C とした。

#### 2-4. 電極 D (本発明) の作製

分散液 1 をドクターブレードで  $100\ \mu\text{m}$  の厚みで塗布し、 $25^\circ\text{C}$  で 40 分間乾燥した後、 $0.04\ \text{MPa}$  の減圧下、 $250^\circ\text{C}$  のホットプレート上で 30 分間減圧、加熱した。その後 R-1 色素の溶液（色素  $3 \times 10^{-4}$  モル／リットル、溶媒：エタノール）中で 3 分間加熱還流することで色素を染着させた。これを電極 D とした。

#### 2-5. 電極 E (本発明) の作製

分散液 1 をドクターブレードで  $100\ \mu\text{m}$  の厚みで塗布し、 $25^\circ\text{C}$  で 40 分間乾燥した後、遠赤外線炉で 30 分間赤外線を照射した。その後 R-1 色素の溶液（色素  $3 \times 10^{-4}$  モル／リットル、溶媒：エタノール）中で 3 分間加熱還流することで色素を染着させた。これを電極 E とした。

#### 2-6. 電極 F (本発明) の作製

分散液 1 をドクターブレードで  $100\ \mu\text{m}$  の厚みで塗布し、 $25^\circ\text{C}$  で 40 分間乾燥した後、 $150^\circ\text{C}$  のホットプレート上で、キセノンランプを用い、電極表面に波長  $400\ \text{nm}$  以下、強度  $30\ \text{mW}/\text{cm}^2$  の紫外線を 30 分間照射した。ただし、加熱は紫外線照射終了後もさらに 15 分間行った。その後、R-1 色素の溶液（色素  $3 \times 10^{-4}$  モル／リットル、溶媒：エタノール）中で 3 分間加熱還流することで色素を染着させた。これを電極 F とした。

#### 2-7. 電極 G (本発明) の作製

電極 F の作製において分散液 1 を分散液 2 に置き換えた

以外同様にして、電極 G を作製した。

【0095】 3. 電荷輸送層の形成および光電池の作製  
第 2 項で作製した電極を  $26\ \text{mm} \times 18\ \text{mm}$  の大きさに裁断し、中心部  $14\ \text{mm} \times 14\ \text{mm}$  角を残し、二酸化チタン粒子層を除去した。

#### 3-1. イオン電荷輸送層の形成と光電池の組立

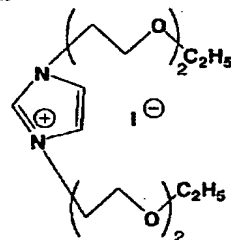
調製した電極と同じ大きさの白金蒸着ガラス（対極、白金層の膜厚  $=1\ \mu\text{m}$ 、ガラス膜厚  $=1.1\ \text{mm}$ ）とを、ポリエチレン製のフレーム型スペーサー（厚さ  $10\ \mu\text{m}$ ）を挟んで、長辺方向に端子用の末端部である幅  $4\ \text{mm}$  を交互に外へ出して重ね合わせた。（図 10 参照）

【0096】 受光部である  $\text{TiO}_2$  透明電極基板の面を残して全体をエポキシ樹脂接着剤でシールした。次に、スペーサーの側面に注液用の小孔を空け、電極間の空間に毛细管現象を利用して、熔融塩電解質（化合物 1：化合物 2：沃素  $=15:35:1$ （質量比））を  $80^\circ\text{C}$  にてしみ込ませた。その後、注液用の小孔を封止した。以上のようにして、表 1 に示す光電池 101～107 を完成した。

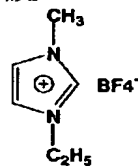
#### 【0097】

##### 【化 14】

化合物 1



化合物 2



【0098】 3-2. 正孔輸送層の形成と光電池の組立  
調製した電極の色素を吸着させた二酸化チタン粒子層が残る中心部（ $14\ \text{mm} \times 14\ \text{mm}$  角）以外を保護した後、 $100^\circ\text{C}$  に過熱したホットプレートに載せて 2 分間放置した。その後、 $\gamma\text{-CuI}$  のアセトニトリル溶液（3.2 質量%） $0.2\ \text{ml}$  を 10 分程度かけて、アセトニトリルを揮発させながらゆっくり二酸化チタン粒子層に加えた。添加後 2 分間ホットプレート上に放置して  $\text{CuI}$ （正孔輸送）層を形成した。その上に上述の白金蒸着ガラスを加圧しながら重ね合わせた後、受光部である  $\text{TiO}_2$  透明電極基板の面を残して全体をエポキシ樹脂接着剤でシールした。このようにして表 1 に示す光電池 201～203 を作製した。

【0099】

【表 1】

表 1

光電池	電極	電荷輸送層	色素吸着量 ( $\times 10^4 \text{ mol/m}^2$ )	光電変換 効率 (%)
101 (比較例)	A(350℃加熱)	イオン輸送層	3.4	0.7
102 (本発明)	B(UV+7°レ)	イオン輸送層	5.1	2.4
103 (本発明)	C(UV+150℃)	イオン輸送層	7.0	2.7
104 (本発明)	D(減圧+250℃)	イオン輸送層	6.7	1.7
105 (本発明)	E(赤外線照射)	イオン輸送層	6.4	1.4
106 (本発明)	F(UV+150℃)	イオン輸送層	8.2	3.0
107 (本発明)	G(UV+150℃+7°レ)	イオン輸送層	8.0	3.2
201 (比較例)	A(350℃加熱)	正孔輸送層	—	0.3
202 (本発明)	F(UV+150℃)	正孔輸送層	—	1.1
203 (本発明)	D(減圧+250℃)	正孔輸送層	—	0.8

## 【0100】4. 光電変換効率の測定

500Wのキセノンランプ（ウシオ製）の光を分光フィルター（Oriental社製AM1.5G）を通すことにより模擬太陽光を発生させた。この光の強度は100mW/cm<sup>2</sup>であった。この模擬太陽光を照射し、前述の光電変換素子の導電性ガラスと対極層間に発生した電気を電流電圧測定装置（ケースレーSMU2400型）にて測定した。光電変換効率( $\eta$ )を表1に記載した。

## 【0101】5. 吸着色素量の測定

イオン輸送層を設けた光電池101～107については、光電変換性能を測定後、素子を分解し、電解質をアセトニトリルで洗浄、除去した。その後、吸着している色素をアルカリ溶液に抽出し吸着色素量を定量した。定量結果を表1に記載した。正孔輸送層を設けた光電池は、色素の抽出が困難であり、定量はできなかった。

【0102】表1より、比較タイプの101は色素吸着量も、光電変換効率も極端に低いことが分かる。101に比較して、本発明の方法にて電極を処理した光電池102～107はいずれも、色素吸着量が多く、光電変換効率も高いことが分かる。本発明の電極処理の中でも、特に、紫外光照射と加熱とを併用したもの（103、106、107）が色素吸着、光電変換効率ともに優れていることが分かる。本発明のUV光照射と加熱との併用においては、実施例103（UV光照射と加熱を同時に終了）と実施例106（加熱で終了）とを比較すると、実施例106の様にUV照射を終了した後、加熱した場合の方が、色素吸着量が多く、また、光電変換効率も高いことがわかる。これはUV光により酸化チタン表面が超親水化し、その状態が色素吸着に不利であり、加熱により表面が疎水化した状態の方が有利であることに起因していると思われる。また、実施例106と107との比較より、プレカーサーを添加した方が光電変換効率が高いことがわかる。

【0103】電荷輸送層が正孔輸送材料である場合（201～203）でも同様の傾向にある。すなわち、350℃の加熱のみで焼成した電極を用いた比較光電池（2

01）に比べ、本発明の方法にて電極を処理した光電池202、203はいずれも、光電変換効率も高いことがわかる。その中でも紫外光照射と加熱とを併用したもの（202）が、特に優れていることがわかる。

## 【0104】実施例2

同様の実験を、ポリマー支持体（PET）上に導電性を付与した、透明導電フィルムを用いて行ったところ、表1の比較例の条件、すなわち350℃加熱を用いた場合は、支持体の形状が変わり光電変換素子を組み上げることはできなかった。それに対し、表1の本発明の条件では光電変換素子を組み上げることができ、光電変換が可能であった。

【発明の効果】以上のように、本発明の光電変換素子は、高温を用いることなく光電変換素子を組み上げることが可能であり、光電変換効率も高いので、光発電素子として極めて有効である。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図2】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図3】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図4】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図5】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図6】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図7】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図8】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図9】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図10】 実施例での電極の重ね合わせ方の例を示す



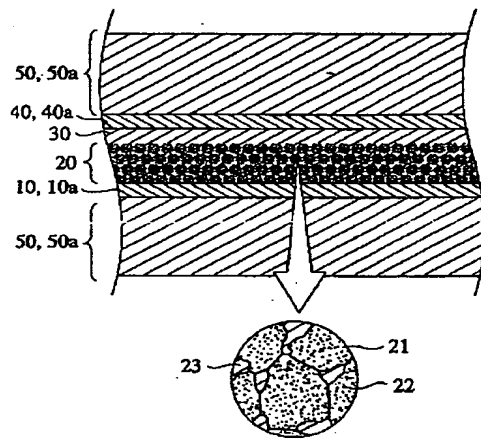
模式図である。

【符号の説明】

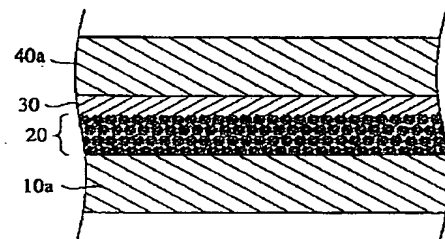
- 1・・・色素吸着二酸化チタン電極  
 2・・・対極（白金蒸着ガラス）  
 3・・・二酸化チタン層が存在する受光部分  
 10・・・導電層  
 10a・・・透明導電層  
 11・・・金属リード  
 20・・・感光層

- 21・・・半導体微粒子  
 22・・・色素  
 23・・・電荷輸送材料  
 30・・・電荷輸送層  
 40・・・対極導電層  
 40a・・・透明対極導電層  
 50・・・基板  
 50a・・・透明基板  
 60・・・下塗り層

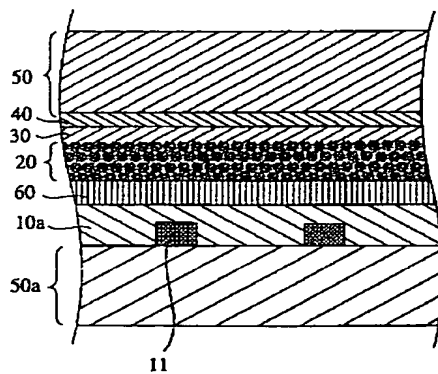
【図 1】



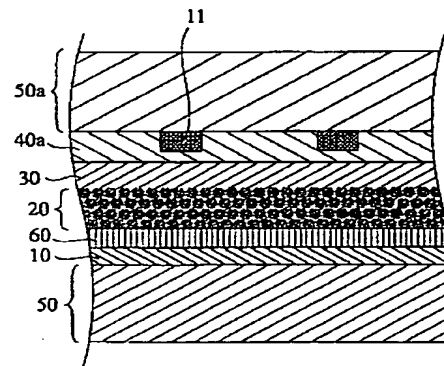
【図 2】



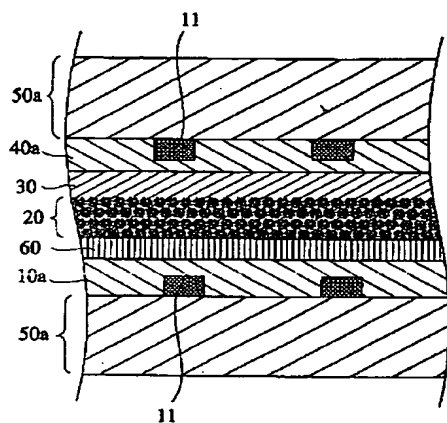
【図 3】



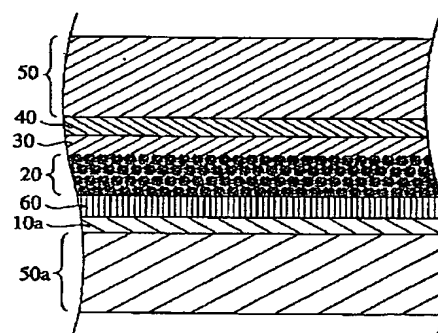
【図 4】



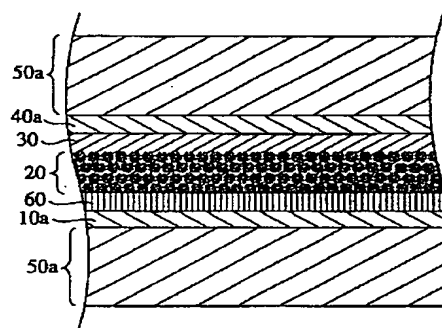
【図 5】



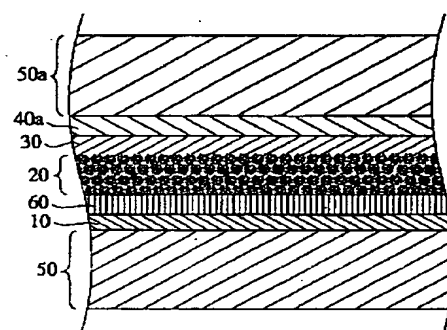
【図 6】



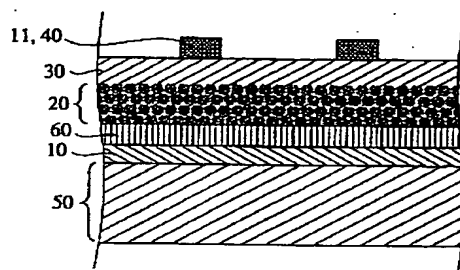
【図 8】



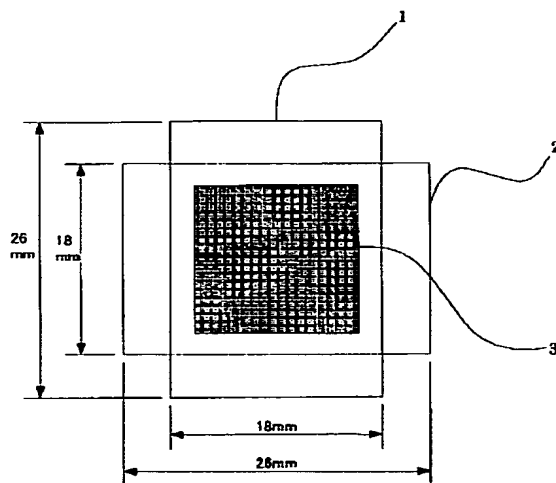
【図 7】



【図 9】



【図 10】



フロントページの続き

(72) 発明者 香川 興勝

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フィルム株式会社内

F ターム(参考) 5F051 AA14

5H032 AA06 AS16 BB02 BB07 BB10

CC11 EE02 EE04 EE16 HH04

HH06 HH07